

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026704

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C08L 59/00
C08K 5/09
C08K 5/10
C08K 5/20
C08K 5/21
C08K 5/29
//(C08L 59/00
C08L 71:02)

(21)Application number : 11-126560

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 07.05.1999

(72)Inventor : HARASHINA HATSUHIKO
KURITA HAYATO

(30)Priority

Priority number : 10126200 Priority date : 08.05.1998 Priority country : JP

(54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the stability of a polyacetal resin and inhibiting the evolution of formaldehyde.

SOLUTION: This polyacetal resin composition is obtained by adding about 0.01-10 pts.wt. of a processing stabilizer and about 0.01-10 pts.wt. of an inhibitor to 100 pts.wt. of polyacetal resin. The inhibitor can be selected from urea, a urea derivative and an amidine derivative. A polyalkylene glycol, a fatty ester, a fatty amide, a metal salt of fatty acid, or the like, can be used as the processing stabilizer. The urea derivative includes an N-substituted urea, a urea condensate, and a ureide compound (an acyclic ureide, a cyclic ureide or a metal salt of cyclic ureide). The amidine derivative includes an acyclic amidine and a non-melamine-based cyclic amidine. A weather-(light-)resisting stabilizer, an antioxidant, a nitrogen-containing compound, a coloring agent, or the like, may be added to the polyacetal resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The polyacetal resin constituent containing a kind of processing [at least] stabilizer chosen from polyacetal resin, a polyalkylene glycol and fatty acid ester, the fatty-acid amide, and the fatty-acid metal salt, and at least one sort of inhibitors chosen from a urea or its derivative, and an amidine derivative.
- [Claim 2] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose polyalkylene glycol is the homopolymer or copolymer of two to C6 alkylene glycol.
- [Claim 3] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose fatty acid which constitutes fatty acid ester is univalent [with a carbon numbers of ten or more] or a divalent fatty acid.
- [Claim 4] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose alcohol which constitutes fatty acid ester is the polyhydric alcohol of carbon numbers 2-6.
- [Claim 5] The polyacetal resin constituent according to claim 1 with which fatty acid ester has the hydroxyl of at least one isolation.
- [Claim 6] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose average degree of polymerization the alcohol which constitutes fatty acid ester is two or more polyoxy alkylene glycol.
- [Claim 7] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose fatty acid which constitutes a fatty-acid amide is a with a carbon numbers of ten or more fatty acid and said whose fatty-acid amide is a bis-fatty-acid amide.
- [Claim 8] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which is a salt with a kind of metal chosen from the group which a fatty-acid metal salt becomes from a with a carbon numbers of ten or more fatty acid, alkali metal and alkaline earth metal, a periodic-table 1B group metal, a periodic-table 2B group metal, a periodic-table 3B group metal, a periodic-table 4B group metal, and a periodic-table 8 group metal at least.
- [Claim 9] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is a mono-N-permutation urea or a urea condensation product.
- [Claim 10] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which was chosen from the group which a urea derivative becomes from the condensation product of biuret, BIUREA, and a urea and an aldehyde compound and which is a kind at least.
- [Claim 11] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is a condensation product of a urea and one to C6 aldehyde.
- [Claim 12] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is mono-ureido or diureide.
- [Claim 13] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is un-annular ureido or annular ureido.
- [Claim 14] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which is at least one sort chosen from the group which a urea derivative becomes from the ureido of dicarboxylic acid, the ureido of alpha-oxy acid, the ureido of beta-aldehydic acid, ureido acid, allantoin, and its derivative.
- [Claim 15] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is the salt of monochrome or diureide, and a metal.
- [Claim 16] The polyacetal resin constituent according to claim 15 which is a salt with at least one sort of metals chosen from the group to which a urea derivative serves as monochrome or diureide from alkali metal, alkaline earth metal, a periodic-table 1B group metal, a periodic-table 2B group metal, a periodic-table 3B group metal, a periodic-table 4B group metal, and a periodic-table 8 group metal.
- [Claim 17] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is the salt of allantoin or allantoin, and a metal.
- [Claim 18] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is allantoin dihydroxy aluminum.

[Claim 19] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose amidine derivative is a creatinine or its derivative.

[Claim 20] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which contains the processing stabilizer 0.01 – 10 weight sections, and an inhibitor 0.01 – 10 weight sections to the polyacetal resin 100 weight section.

[Claim 21] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which furthermore contains a weatherability (light) stabilizer.

[Claim 22] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which furthermore contains a nitrogen content compound.

[Claim 23] The manufacture approach of the polyacetal resin constituent which mixes polyacetal resin, a processing stabilizer according to claim 1, and an inhibitor according to claim 1.

[Claim 24] Polyacetal resin mold goods which consisted of polyacetal resin constituents according to claim 1.

[Claim 25] (1) Polyacetal resin mold goods according to claim 24 whose amount of generating formaldehyde is below surface area 2.5micropor two g of mold goods when it saves at the temperature of 80 degrees C in a closed space for 24 hours and the amount of generating formaldehyde saves in the closed space of below surface area 1.5micropor two g of mold goods or (2) temperature of 60 degrees C, and saturated humidity for 3 hours. [of 1cm] [of 1cm]

[Claim 26] Polyacetal resin mold goods according to claim 24 whose mold goods are at least one sort chosen from autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, building materials and a pipe fitting, a life and the components for cosmetics, and medical components.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] A formaldehyde yield is controlled remarkably and this invention relates to the polyacetal resin mold goods fabricated with said resin constituent in the polyacetal resin constituent excellent in fabrication nature and its manufacture approach, and a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in a mechanical property, fatigue resistance, an antifriction and abrasiveness, chemical resistance, and a moldability, polyacetal resin is widely used in fields, such as autoparts, electrical-and-electric-equipment components, other precision machinery components, building materials and a piping member, components for a life / makeup, and medical components. However, the demand to the quality shows the inclination developed more with expansion of an application, and diversification. It is mentioned that poor shaping, such as a silver streak of that the mechanical strength in processing processes, such as extrusion or a forming cycle, does not fall as a property required of polyacetal resin, that the affix (mold deposit) to metal mold does not occur, that the mechanical physical properties under long-term heating conditions (heat aging) do not fall, and mold goods and a void, does not arise etc. Decomposition of the polymer at the time of heating is mentioned to one of the important factors of these phenomena. Especially polyacetal resin is essentially easy to be decomposed from the chemical structure easily under acidity or alkaline conditions under a heating oxidizing atmosphere. Therefore, as an essential technical problem of polyacetal resin, thermal stability is high and controlling generating of the formaldehyde from a molding processing process or mold goods is mentioned. Formaldehyde is activity chemically, and if it becomes a formic acid by oxidation, and has a bad influence on thermal resistance or uses for the components of the electrical and electric equipment etc., a metal contact-surface article will corrode, or it will discolor by adhesion of an organic compound, and it will produce a contact fault. Furthermore, formaldehyde itself pollutes the work environment in a subassembly process, and the living environment of the use circumference of a final product.

[0003] In order to stabilize an activity end chemically, the approach of carrying out decomposition removal of the part for an unstable end, and using as an inactive stabilization end about the approach and copolymer which esterify the end of a polymer according to acetylation etc. about a homopolymer, after copolymerizing a trioxane and the monomer which has contiguity carbon to carbon bonds, such as cyclic ether and an annular formal, at the time of a polymerization etc. is learned. However, at the time of heating, **** decomposition in the principal chain part of a polymer also takes place, the prevention cannot be coped with only by the above-mentioned processing, but addition of an antioxidant and other stabilizers is made indispensable practical.

[0004] However, even if it blends these stabilizers, it is difficult to control decomposition of polyacetal resin completely, and in the case of melting processing by the extrusion and the forming cycle for preparing a constituent in fact, an operation of heat and oxygen is received within the cylinder of an extruder or a making machine, formaldehyde occurs from decomposition and the end which is not fully stabilized of a principal chain, and work environment is worsened at the time of extrusion-molding processing. Moreover, if it fabricates over long duration, while a fines-like object and tarry material will adhere to metal mold (mold deposit) and reducing working efficiency, it is one of the maximum factors to which the surface state of mold goods is reduced. Furthermore, the fall of a mechanical strength and discoloration of resin arise by polymer decomposition. From such a point, great efforts are continued in quest of the more effective stabilization formula about polyacetal resin.

[0005] As an antioxidant added by polyacetal resin, the phenolic compound (hindered phenol) which has steric hindrance, and the amine compound (hindered amine) which has steric hindrance are known, and a melamine derivative, an amidine compound, an alkali-metal hydroxide and an alkaline-earth-metal hydroxide, organic, or an inorganic-acid salt is used as other stabilizers. Moreover, an antioxidant is usually used combining other stabilizing agents. However, even if it uses such an additive, it is difficult to give high stability to polyacetal resin.

[0006] Metal content compounds, such as an oxide of a steric hindrance nature phenolic antioxidant, magnesium, or calcium or a carbonate, and a polyalkylene glycol are blended with polyoxymethylene, and the polyoxymethylene constituent with which it extruded while raising thermal stability, and the yellow in the inside of a plane etc. or generating of a black particle was controlled is indicated by JP,7-228751,A.

[0007] The weatherproof polyacetal resin constituent which added a weatherability (light) stabilizer and fatty acid ester to polyacetal resin is indicated by JP,5-70664,B. However, it is difficult to still control generating of formaldehyde notably only by addition of addition of a metal content compound and a polyalkylene glycol or a weathering (light) stabilizer, and fatty acid ester.

[0008] Improving weatherability (light) nature, thermal stability, and a moldability is proposed by JP,6-136234,A by adding a melamine-formaldehyde polycondensation object as an anti-oxidant, a weathering (light) stabilizer, and other stabilizers to polyacetal resin. However, even if it uses a melamine-formaldehyde polycondensation object, it is difficult to control generating of formaldehyde notably.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to provide with mold goods the resin constituent which can improve the thermal stability of polyacetal resin, especially the melting stability at the time of fabrication and its manufacture approach, and a list.

[0010] Other purposes of this invention can control generation of formaldehyde remarkably by little addition, and are to provide with mold goods the polyacetal resin constituent which can improve work environment and its manufacture approach, and a list.

[0011]

[Means for Solving the Problem] A urea, its derivative, or an amidine derivative finds out that effectiveness remarkable as a stabilizer of polyacetal resin is shown, and this invention persons came to complete this invention, when it uses combining processing stabilizers, such as a polyalkylene glycol, fatty acid ester, a fatty-acid amide, and a fatty-acid metal salt, as a result of performing retrieval examination of a series of nitrogen content compounds about the stabilizer of polyacetal resin, in order to attain the above-mentioned purpose.

[0012] That is, the polyacetal resin constituent of this invention consists of polyacetal resin, a processing stabilizer, and inhibitors, such as a urea or its derivative, and an amidine derivative. As said processing stabilizer, a polyalkylene glycol, fatty acid ester, a fatty-acid amide, a fatty-acid metal salt, etc. can be illustrated.

Moreover, N-permutation urea, a urea condensation product, mono-ureido, diureide, etc. may be contained in said urea derivative, and you may be non-annular one or annular ureido derivatives, those metal salts, etc. The additives contained in resin are the processing stabilizer 0.01 - 10 weight sections, an inhibitor 0.01 - 10 weight sections extent for example, to the polyacetal resin 100 weight section. Said constituent may contain the weathering (light) stabilizer further.

[0013] By the approach of this invention, the polyacetal resin constituent with which thermal stability and processing stability have been improved is manufactured by mixing polyacetal resin, said processing stabilizer, and said inhibitor. Furthermore, the mold goods which consisted of said polyacetal resin constituents are also contained in this invention.

[0014] In addition, in this specification, it uses for the semantics containing N-permutation urea, a urea condensation product, non-annular one or an annular ureido derivative, the metal salt of annular ureido, etc. with a "urea derivative." Moreover, the compound which has the structure of $RC(NH_2)=NH$ (R is substituents, such as an alkyl group) is named an "amidine derivative" generically, and it uses for the semantics also containing an un-annular amidine and a non-melamine system annular amidine. Moreover, nitrogen content compounds other than an "inhibitor" are only called "nitrogen content compound."

[0015]

[Embodiment of the Invention] The resin constituent of this invention consists of polyacetal resin, a processing stabilizer, and at least one sort of formaldehyde inhibitors chosen as a list from a urea or its derivative, and an amidine derivative.

[0016] Polyacetal resin is a high molecular compound which makes an oxy-methylene group ($-CH_2O-$) a main configuration unit, and the polyacetal copolymers (for example, the Polyplastics make, a trade name "Duracon", etc.) which contain other comonomer units in addition to polyacetal homopolymers (for example, the U.S. Du Pont make, a trade name "Dirlin", the Asahi Chemical Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU 4010", etc.) and an oxy-methylene group are contained. In a copolymer, with a carbon number of about (preferably about two to four carbon number) two to six oxy-alkylene units (for example, an oxyethylene radical ($-CH_2CH_2O-$), an oxypropylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc.) are included per comonomer. the content of a comonomer unit -- small quantity, for example, the polyacetal resin whole, -- receiving -- 0.01-20-mol % -- desirable -- 0.03-10-mol % (for example, 0.05-5-mol %) -- it can choose from the range of about 0.1-5 mol % still more preferably.

[0017] Polyacetal copolymers may be the copolymer which consisted of two components, a terpolymer which consisted of three components. Polyacetal copolymers may be a block copolymer besides a random copolymer, a

graft copolymer, etc. Moreover, polyacetal resin may be not only a line but branching structure, and may have the structure of cross linkage. Furthermore, the end of polyacetal resin may be stabilized according to esterification with carboxylic acids, such as an acetic acid and a propionic acid, or those anhydrides etc. There is especially no limit, and if melting shaping is possible also for the polymerization degree of polyacetal, and whenever [branching], and a degree of cross linking, they are good.

[0018] Said polyacetal resin can be manufactured by carrying out the polymerization of cyclic ether, such as aldehydes, such as formaldehyde, a paraformaldehyde, and an acetaldehyde, a trioxane, ethyleneoxide, propylene oxide, 1, 3-dioxolane, a diethylene-glycol formal, and a 1,4-butanediol formal, or the annular formal.

[0019] By adding combining a processing stabilizer and an inhibitor, the special feature of this invention raises the thermal stability and processing stability of polyacetal resin, controls generating of formaldehyde remarkably, and is in the point of preventing degradation of polyacetal resin mold goods. If said inhibitor is used, the stabilization effect which exceeds the conventional stabilizer far can be discovered, and the polyacetal resin constituent excellent in thermal stability and workability can be obtained.

[0020] it was chosen from a polyalkylene glycol, fatty acid ester, the fatty-acid amide, the fatty-acid metal salt, etc. as a processing stabilizer -- a kind can be used at least.

[0021] The homopolymer of alkylene glycol (for example, two to C6 alkylene glycol, such as ethylene glycol, propylene glycol, and tetramethylene glycol (preferably two to C4 alkylene glycol) etc.), a copolymer, a derivative, etc. are contained in said polyalkylene glycol. As an example, copolymers, such as two to poly C 6 alkylene glycol (preferably two to poly C 4 alkylene glycol), such as a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a polytetramethylene glycol, polyoxyethylene-polyoxypropylene copolymers (random or block copolymer), polyoxyethylene polyoxypropylene glyceryl ether, and the polyoxyethylene polyoxypropylene monobutyl ether, are mentioned. Desirable polyalkylene glycols are the polymer which has an oxyethylene unit, for example, a polyethylene glycol, polyoxyethylene polyoxypropylene copolymers, those derivatives, etc. moreover, said polyalkylene glycol -- number average molecular weight -- 1×10^3 to 1×10^6 (for example, 1×10^3 to 5×10^5) -- it is 2×10^3 to 1×10^5 (for example, 2×10^3 to 5×10^4) extent preferably.

[0022] The fatty acid which especially the structure is not restricted, but can use both the shape of a straight chain and the letter fatty acid ester of branching as fatty acid ester, and constitutes said ester may be saturated fatty acid, and may be unsaturated fatty acid. Moreover, some hydrogen atoms can use what was permuted by substituents, such as hydroxyl. As a fatty acid which constitutes fatty acid ester, a with a carbon numbers of ten or more univalent or divalent fatty acid, For example, a univalent saturated fatty acid [capric acid, a lauric acid, a tridecyl acid, A milli styrene acid, pentadecyl acid, a palmitic acid, a heptadecyl acid, Stearin acid, a nonadecane acid, arachin acid, behenic acid, a lignoceric acid,], such as ten to C34 saturated fatty acid (preferably ten to C26 saturated fatty acid), such as a cerotic acid, a heptacosane acid, a montanoic acid, a melissic acid, and a RAKUSERU acid, With a carbon numbers of ten or more univalent unsaturated fatty acid [oleic acid, an elaidic acid,], such as ten to C34 unsaturated fatty acid (preferably ten to C26 saturated fatty acid), such as linolic acid, a linolenic acid, an arachidonic acid, a cetoleic acid, and an erucic acid, The fatty-acid (dibasicity fatty acid, [sebacic acid of with a carbon numbers of ten or more bivalence, undecane diacid, Ten to C30 saturated fatty acid of bivalence, such as dodecane diacid, tetradecanedioic acid, and a TAPUSHIA acid, (preferably ten to C20 saturated fatty acid of bivalence),], such as ten to C30 unsaturated fatty acid (preferably ten to C20 unsaturated fatty acid of bivalence) of bivalence, such as decene diacid, undecene diacid, and dodecen diacid, can be illustrated. these fatty acids -- a kind -- or two or more sorts can be used, combining. The fatty acid which has one or more hydroxyls in intramolecular is also contained in said fatty acid.

[0023] Moreover, the alcohol which constitutes fatty acid ester has desirable polyhydric alcohol, although especially the class is not restricted. As said polyhydric alcohol, a carbon number preferably two to about eight. About two to six polyhydric alcohol, or its polymer, for example, alkylene glycol (for example, ethylene glycol and a diethylene glycol --) two to C8 alkylene glycol (preferably two to C6 alkylene glycol), such as propylene glycol, etc. -- etc. -- diols -- Triol, such as a glycerol, trimethylol propane, or these derivatives Tetra-oar, such as pentaerythritol, sorbitan, or these derivatives And independent or copolymers of these polyhydric alcohol (for example, independent or the copolymer of polyoxy alkylene glycol, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, polyglycerin, etc.) etc. can be illustrated. The average degree of polymerization of said polyalkylene glycol is two to 400 (for example, 2-300) extent, its 16 or more (20 to about [for example,] 200) average degree of polymerization is [two (for example, 2-500) or more] preferably desirable, and such a polyalkylene glycol is suitably used as ester with a with a carbon numbers of 12 or more fatty acid. The average degree of polymerization of desirable polyhydric alcohol is two or more polyalkylene glycols. these polyhydric alcohol -- a kind -- or two or more sorts can be used, combining.

[0024] Fatty acid ester consists of said fatty acids and said alcohol, and may have 1 or two or more ester bonds such as monoester, diester, and triester. As an example of fatty acid ester, ethylene glycol distearic acid ester, Glycerol monostearin acid ester, glycerol tripalmitin acid ester, Polyglycerin tristearin acid ester, trimethylol propane mono-palmitic-acid ester, Pentaerythritol mono-undecylic acid ester, sorbitan monostearin acid ester,

The mono-laurate of polyalkylene glycols (a polyethylene glycol, polypropylene glycol, etc.), Monopalmitate, monostearate, a JIRAU rate, dipalmitate, distearate, dibehenate, JIMONTANETO, diolate, a JIRINO rate, etc. are mentioned. In the fatty acid ester which consisted of a fatty acid and polyhydric alcohol, especially the thing that has the hydroxyl of at least one isolation of the polyhydric-alcohol origin, i.e., the thing which remains in ester, without esterifying hydroxyl, is desirable.

[0025] As a fatty-acid amide, the acid amides (the monoamide, bis-amide, etc.) of the univalent or divalent fatty acid and amines which were illustrated by the term of said fatty acid ester, such as monoamine, diamine, and polyamine, can be used. As monoamide, the 2nd class acid amide of saturation, such as the 1st class acid amide of unsaturated fatty acid, such as the 1st class acid amide of saturated fatty acid, such as a capric-acid amide, a lauric-acid amide, a myristic-acid amide, a palmitic-acid amide, octadecanamide, an arachin acid amide, and a behenic acid amide, and oleic amide, stearyl octadecanamide, and stearyl oleic amide, and/or unsaturated fatty acid, and monoamine etc. can be illustrated, for example. A desirable fatty-acid amide is a bis-amide. The bis-amide of C1-6 alkylene diamine (especially C1-2 alkylene diamine) and said fatty acid etc. is contained in said screw amide, an ethylenediamine-distearic acid amide, a hexamethylenediamine-distearic acid amide, an ethylenediamine-JIOREIN acid amide, ethylene diamin-dierucic acid amide, etc. are mentioned to it as the example, and the bis-amide which has the structure which an acyl group which is further different to the amine part of alkylene diamines, such as ethylenediamine-(octadecanamide) oleic amide, combined can be used for it. As for the fatty acid which constitutes an acid amide, in said acid amide, it is desirable that it is saturated fatty acid.

[0026] As a fatty-acid metal salt, the salt of a with a carbon numbers [of said instantiation] of ten or more fatty acid and a metal can be used. As for said metal, what has the valence of 1 - tetravalence (especially divalent [1 - divalent]) is desirable. Usually, alkali metal (Sodium Na, potassium K, etc.), alkaline earth metal (Magnesium Mg, calcium calcium, etc.), Periodic-table 1B group metals (Copper Cu, silver Ag, etc.), periodic-table 2B group metals (zinc Zn etc.), periodic-table 3B group metals (aluminum aluminum etc.), periodic-table 4B group metals (tin Sn etc.), periodic-table 8 group metals (Iron Fe, Cobalt Co, nickel nickel, etc.), etc. can be used. It is desirable to use especially alkaline-earth-metal salts (Mg, calcium, etc.). As an example of a fatty-acid metal salt, magnesium stearate, calcium stearate, zinc stearate, 12-hydroxy calcium stearate, etc. are mentioned.

[0027] said processing stabilizer -- a kind -- or two or more sorts can be used, combining.

[0028] the rate of the above processing stabilizers -- the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 10 weight section -- desirable -- 0.03 - 5 weight section (for example, 0.05 - 3 weight section) extent -- it is 0.05 - 2 weight section extent especially. When depressor effect with formaldehyde sufficient in under the 0.01 weight sections is not acquired but said rate exceeds 10 weight sections, there is a possibility that the mechanical physical properties of a constituent may be spoiled.

[0029] As a urea derivative, N-permutation urea (for example, [N-C1-6 alkyl objects, such as N-methyl object and N-ethyl object, alkylene diurea], etc. (for example, C1-6 alkylene diurea, such as methylene diurea etc.)), a urea condensation product, etc. which substituents, such as an alkyl group, permuted are mentioned among formaldehyde inhibitors, for example. A urea condensation product may be non-annular, or may be annular, and the dimers (for example, biuret, BIUREA, etc.) of a urea, the polymer of a urea, the condensation product of a urea and an aldehyde compound, etc. are contained in an un-annular condensation product. As this condensation product, a condensation product with one to C6 aldehyde, for example, the un-annular condensation product of a urea and isobutyraldehyde, the un-annular condensation product of ureas (iso butylidene diurea etc.) and formaldehyde, etc. are mentioned. In the un-annular condensation product of said urea and formaldehyde, 1 or two or more urea units may condense, and the urea unit of an individual (n+1) may condense through n methylene chains (n is one or more integers). Said un-annular condensation product is independent, or is combined two or more sorts and can be used as mixture. This mixture is marketed from Mitsui Chemicals, Inc. as for example, Holum nitrogen (mixture, such as methylene diurea, dimethylene TORIUREA, and trimethylene tetra-urea). Moreover, a urea derivative may be a urea-resin. A urea derivative is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0030] Ureido derivatives (for example, mono-ureido and diureide, or those derivatives etc.) are contained in a desirable urea derivative. Furthermore, un-annular ureido or annular ureido is contained in a urea derivative.

[0031] as un-annular mono-ureido -- ureido acid [of C2-6 dicarboxylic acid] [-- for example carboxylic-acid [which has], these derivatives (for example, acid amide of ureido acid), or ureido radicals, such as ureido acid (oxaluric acid) of oxalic acid, and ureido acid (MARONURU acid) of a malonic acid, -- for example Ureido radical content C1-6 monocarboxylic acid, such as a UREIDOGI acid and an ureido acetic acid, Carbamide radical content C2-6 dicarboxylic-acid [, such as ureidosuccinic acid (carbamoylaspartic acid),], Or these carbamide radical content acid amides (an allophanic-acid anilide, allophanic-acid amide, etc.), carbamide radical content ester (allophanic-acid ester etc.), etc. can be illustrated. As un-annular diureide, the diureide [for example, the diureide (allantoic acid) of an acetic acid etc.] of C2-6 carboxylic acid etc. can be illustrated.

[0032] As annular mono-ureido, the annular condensation product of a urea and an acetaldehyde, allantoin (for

example, 'clo dust DIN diurea etc.), these derivatives, etc. are mentioned.

[0033] Mono-ureido or diureide, especially an annular ureido derivative Moreover, a metal salt, For example, an alkali-metal salt (periodic-table 1A group metal salts, such as Li, Na, and K), An alkaline-earth-metal salt (periodic-table 2A group metal salts, such as Mg, calcium, Sr, and Ba), A periodic-table 1B group metal salt (salt with Cu, Ag, etc.), a periodic-table 2B group metal salt (salt with Zn etc.), Metal salts (metal salt of 1 - tetravalent extent), such as a periodic-table 3B group metal salt (salt with aluminum, Ga, In, etc.), a periodic-table 4B group metal salt (salt with Sn, Pb, etc.), and a periodic-table 8 group metal salt (salt with Fe, Co, nickel, Pd, Pt, etc.), may be formed.

[0034] Especially, allantoin and its derivative are mentioned to a desirable annular ureido derivative, and a compendium "DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol.1 and p60 (1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS-LTD)" can be referred to about an allantoin derivative to it. The permutation allantoin derivative which various kinds of substituents, such as an alkyl group, a cycloalkyl radical, and an aryl group, permuted as an allantoin derivative, for example for example, 1-methyl object, 3-methyl object, 3-ethyl object, and 5-methyl object -- 1, 3-dimethyl object, 1, 6-dimethyl object, 1, 8-dimethyl object, 3, 8-dimethyl object, Monochrome, such as 1, 3, a 6-trimethyl object, 1 and 3, and a 8-trimethyl object, JI, or a tree C1-4 alkylation object, Metal salt [alkali-metal salts [, such as an aryl substitution product], such as 5-phenyl object (periodic-table 1A group metal salt), an alkaline-earth-metal salt (periodic-table 2A group metal salt), a salt with a periodic-table 1B group metal, a salt with a periodic-table 2B group metal, a salt with a periodic-table 3B group metal, a salt with a periodic-table 4B group metal, a salt with a periodic-table 8 group metal, etc. --] -- The resultant of allantoin and an aldehyde compound (for example, [an allantoin formaldehyde adduct or its alcoholic denaturation objects] (alkoxy methyl object etc.) etc.), resultant [of allantoin and nitrogen content compounds (the amino group or imino group content compound)] [--- for example Compounds (a salt, molecular compound (complex), etc.) with 2-pyrrolidone-5-carboxylate, compound [of allantoin and an imidazole compound] (salt, molecular compound (complex), etc.)], an organic-acid salt, etc. can be used. As an example of the metal salt of allantoin, allantoin dihydroxy aluminum, allantoin chloro hydroxy aluminum, etc. can be illustrated, and allantoin sodium-dl pyrrolidone carboxylate etc. can be illustrated as a resultant with the amino group or an imino group content compound.

[0035] JP,51-36453,A can be referred to about the compound of allantoin and 2-pyrrolidone-5-carboxylate, and JP,52-102412,A, JP,52-25771,A, JP,52-25772,A, JP,52-31072,A, JP,51-19771,A, etc. can be referred to about the resultant of allantoin and basic amino acid. JP,57-118569,A etc. can be referred to about the compound of allantoin and an imidazole compound. Especially the spacial configuration of allantoin and its derivative may not be restricted, but may be any of d bodies, l bodies, and dl object. These allantoin and its derivative are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0036] An amidine including the configuration unit expressed with $RC(=NH)NH_2$ (R shows a hydrogen atom, an alkyl group, and an acyl group.) and its derivative are contained in an amidine derivative. The structure of an amidine derivative may be non-annular and may be the annular amidine of a non-melamine system. Furthermore, the guanidine (guanidine or its derivative) said whose R is an amino group may be contained in an amidine derivative, and also about guanidine, the structure may be non-annular or may be annular. An amidine or its derivative is contained in an un-annular amidine. Desirable amidines are guanidine and glycoyamine, guano phosphorus, creatines, or those derivatives are contained in un-annular guanidine.

[0037] Desirable guanidine is annular guanidine. although not influenced by especially the size of a ring, five membered-rings or 6 membered-ring compounds are [that annular guanidine should just contain $-R_1NC(=NH)NR_2-$ (R_1 and R_2 are the same -- or it differs and a hydrogen atom, an alkyl group, or an acyl group is shown.) as a configuration unit of a ring] desirable. As an alkyl group expressed with R_1 and R_2 , as C1-4 alkyl group especially a methyl group or an ethyl group, and an acyl group, C1-4 acyl group especially a formyl group, an acetyl group, or a propionyl radical is desirable, and especially a hydrogen atom is desirable among said formula.

[0038] To desirable annular guanidine, as a 5 membered-ring nitrogen content compound Glycoyamidine or its derivative for example, glycoyamidine, thioglycoyamidine, and a creatinine -- Oxalyl guanidine, such as 4-methyl glycoyamidine, 4, and 4-glycoyamidine, or annular guanidine similar to the structure For example, (oxalyl guanidine, 2, 4-diimino parabanic acid, 2 and 4, 5-TORIIMINO parabanic acid), etc., The compounds (for example, imino urazole, imino thio urazole, GUANAJIN, etc.) which permuted at least one oxo-radical ($=O$) by the imino group ($=NH$) between two oxo-radicals ($=O$) of urazole can be illustrated. To desirable 6 membered-ring nitrogen content compound, annular guanidine compounds, such as annular guanidine, such as a non-melamine system compound, for example, isocyanuric acid imide, or its derivatives (for example, iso ammelide, iso AMMERIN, or these N substitution products etc.), malonyl guanidine, and tart RONIRU guanidine, or a derivative of those, and meso KISARIRU guanidine, etc. can be illustrated.

[0039] Especially in said guanidine, glycoyamidine or its derivative is desirable. Glycoyamidine (for example, creatinine etc.) is mentioned as most desirable annular nitrogen content compound.

[0040] As an inhibitor, said urea, a urea derivative, or an amidine derivative may be used by independent [its],

and may be used combining two or more sorts.

[0041] the rate of an inhibitor -- for example, the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 10 weight section (for example, 0.01 - 5 weight section) -- desirable -- 0.02 - 5 weight section -- even if it is 0.03 - 2.5 weight section extent still more preferably and is 0.03 - 1.5 weight section (for example, 0.1 - 1.5 weight section) extent, generation of formaldehyde can be controlled notably.

[0042] although remarkable stability can be given to polyacetal resin if said processing stabilizer is combined with said inhibitor -- a weathering (light) stabilizer, an antioxidant, a nitrogen content compound (especially basic nitrogen content compound), alkali, or alkaline earth metal (organic fatty-acid metal salts other than said fatty-acid metal salt, a metallic oxide, metal carbonate) -- a kind -- or two or more sorts may be used, combining.

[0043] One sort or two sorts or more of compounds chosen from the group which consists of (a) benzotriazol system compound, (b) benzophenone system compound, (c) aromatic series benzoate system compound, (d) cyanoacrylate system compound, a (e) oxalic acid anilide system compound, and a (f) hindered amine system compound are mentioned to a weathering (light) stabilizer. for example, as a (a) benzotriazol system compound 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-G t-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(3, 5-G t-amyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-G isoamyl phenyl) benzotriazol, 2-[2-hydroxy-3 and 5-bis(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl] benzotriazol, Hydroxyl content benzotriazols, such as 2-(2'-hydroxy-4'-octoxy phenyl) benzotriazol As a (benzotriazol b) benzophenone system compound [(benzotriazols / for example, / which have hydroxyl permutation aryl group)] 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, a 2-hydroxy-4-dodecyloxy benzophenone, 2 and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, and 2'-dihydroxy -4, a 4'-dimethoxy benzophenone, Hydroxyl content benzophenones, such as a 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfo benzophenone and a 2-hydroxy-4-oxy-benzyl benzophenone (c) as an aromatic series benzoate system compound As alkylphenyl SARISHI rates, such as a p-t-buthylphenyl SARISHI rate and p-octyl phenyl SARISHI rate, and a (d) cyanoacrylate system compound 2-ethylhexyl-2-cyano - 3 and 3-diphenyl acrylate, Ethyl-2-cyano - as cyano group content diphenyl acrylate, such as 3 and 3-diphenyl acrylate, and a (e) oxalic acid anilide system compound N-(2-ethyl phenyl)-N'-(2-ethoxy-5-t-buthylphenyl) oxalic acid diamide, The oxalic acid diamides which have the phenyl group which may be permuted on nitrogen atoms, such as N-(2-ethyl phenyl)-N'-(2-ethoxy-phenyl) oxalic acid diamide (f) -- the piperidine derivative (4-acetoxy -2, 2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine --) which has a steric hindrance nature machine as a hindered amine system compound 4-stearoyl oxy-- 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-acryloyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-methoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzoyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-cyclohexyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-phenoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-(phenylcarbamoyloxy)-2, 2 and 6, 6-tetramethylpiperidine, A bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) OGIZA rate, Bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) malonate, A bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, Bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) terephthalate, 1, 2-bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy) ethane, The bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) hexamethylene -1, 6-dicarbamate, A bis(1-methyl - 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) benzene - 2, 2 and 6, such as 1, 3, and 5-TORIKARUBOKISHI rate, and 6-tetramethylpiperidine Or the piperidine derivative polycondensation object (succinate dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object etc.) of the amount of giant molecules etc. can be illustrated.

[0044] Although the above weathering (light) stabilizers may be used independently, it is desirable to use it combining one sort or two sorts or more, and its concomitant use with the weathering (light) stabilizer of (a) benzotriazol system compound, (b) benzophenone system compound, (c) aromatic series benzoate compound, (d) cyanoacrylate system compound, and/or (e) oxalic acid anilide system compound and (f) hindered amine system compound is desirable.

[0045] By adding a weathering (light) stabilizer, in addition to control of formaldehyde generating, weatherability (light) nature can be given to polyacetal resin and the stability not only over thermal stability but light etc. can be raised.

[0046] the addition of a weathering (light) stabilizer -- for example, the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 5 weight section (for example, 0.01 - 3 weight section) -- desirable -- 0.01 - 2 weight section -- it is 0.1 - 2 weight section (for example, 0.1 - 1.5 weight section) extent still more preferably.

[0047] a weathering (light) stabilizer (A) and an inhibitor (B) -- comparatively (weight ratio) -- (Former A) / (Latter B) =0.01-15 -- further -- desirable -- 0.1-10 -- it can choose from the range of 0.5 - 10 (for example, 0.5-5) extent especially. [for example,]

[0048] such a component (A) of a rate and a total amount of (B) -- usually -- the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0.02 - 15 weight section -- desirable -- 0.1 - 10 weight section -- further -- desirable - - 0.3 - 5 weight section -- it is 0.3 - 3 weight section (for example, 0.5 - 3 weight section) extent especially.

[0049] For example, phenol systems (hindered phenols etc.), an amine system, the Lynn system, a sulfur system,

a hydroquinone system, a quinoline system antioxidant, etc. are contained in an antioxidant.

[0050] In a phenolic antioxidant, hindered phenols (4-methyl-6-t-butylphenol), for example, 2,2'-methylene bis, 4,4'-methylenebis (2, 6-G t-butylphenol), 4, and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,6-di-t-butyl-p-cresol, 1 and 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], n-octadecyl-3-(4' and 5'-G t-butylphenol) propionate, n-octadecyl-3-(4'-hydroxy - 3' and 5'-G t-butylphenol) propionate, Stearyl-2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxy phenol) propionate, Distearyl -3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, N and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy-hydronalium SHIMMU amide), 3, 9-screw [2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy]-1 and 1-dimethyl ethyl]-tetraoxaspiro [2, 4, 8, and 10-] [5, 5] undecane, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), 1 and 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenol) butane, etc. are contained.

[0051] A phenyl-1-naphthylamine, phenyl-2-naphthylamine, N, and N'-diphenyl -1, 4-phenylenediamine, N-phenyl-N'-cyclohexyl -1, 4-phenylenediamine, 4, and 4'-JI (alpha and alpha-dimethylbenzyl) diphenylamine etc. is contained in an amine system anti-oxidant.

[0052] In the Lynn system anti-oxidant, for example, tri-isodecyl phosphite, triphenyl phosphite, Tris nonylphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, Phenyl di-isodecyl phosphite, 2,2-methylene bis(4,6-di-t-butylphenyl) octyl phosphite, 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-buthylphenyl) JITORIDE sill phosphite, Tris (2, 4-G t-buthylphenyl) phosphite, tris (2-t-butyl-4-methylphenyl) phosphite, Tris (2, 4-G t-amyl phenyl) phosphite, tris (2-t-buthylphenyl) phosphite, Bis(2-t-buthylphenyl) phenyl phosphite, tris [2-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, Tris [2 and 4-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, Phosphite compounds, such as tris (2-cyclohexyl phenyl) phosphite and tris (2-t-butyl-4-phenyl phenyl) phosphite; A triethyl phosphine, A TORIPURO pill phosphine, tributyl phosphine, tri-cyclohexyl phosphine, A diphenyl vinyl phosphine, allyl compound diphenylphosphine, triphenyl phosphine, A methylphenyl-p-anisyl phosphine, p-anisyl diphenylphosphine, p-tolyl diphenylphosphine, a G p-anisyl phenyl phosphine, A G p-tolyl phenyl phosphine, a tree m-aminophenyl phosphine, A tree 2, 4-dimethylphenyl phosphine, trees 2 and 4, 6-trimethyl phenyl phosphine, Phosphine compounds, such as tree o-tolyl phosphine, tree m-tolyl phosphine, tree p-tolyl phosphine, tree o-anisyl phosphine, tree p-anisyl phosphine, 1, and 4-bis(diphenyl phosphino) butane, etc. are contained.

[0053] 2,5-di-t-butylhydroquinone etc. is contained in a hydroquinone system anti-oxidant, and it is-for example, 6-ethoxy in a quinoline system anti-oxidant. - 2, 2, 4-trimethyl -A 1 and 2-dihydroquinoline etc. is contained and dilauryl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate, etc. are contained in a sulfur system anti-oxidant.

[0054] these antioxidants -- a kind -- or two or more sorts can be used together.

[0055] A phenolic antioxidant (especially hindered phenols) etc. is contained in a desirable antioxidant. the inside of hindered phenols -- especially -- polyol-Pori -- [(branching C3-6 alkyl group and hydroxy group permutation phenyl) propionate] -- for example C2-10 alkylene diol-screws, such as a 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] [3-(3 5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example Triethylene glycol-screw [3- JI or TORIOKISHI C2-4 alkylene diol-screws [3-(3 5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate], such as propionate]; (3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) For example C3-8 alkane triol-screws, such as glycerol tris [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] [3-(3 5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example Pentaerythritol tetrakis [3- (3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) C4-8 alkane tetra-all tetrakis [3-(3 5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate], such as propionate], etc. is desirable.

[0056] These antioxidants are independent or can be used two or more sorts. the content of an antioxidant -- for example, the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 5 weight section -- desirable -- the 0.05 - 2.5 weight section -- it can choose from the range of 0.1 - 1 weight section extent especially.

[0057] A low molecular weight compound and a high molecular compound (nitrogen content resin) are contained in a basic nitrogen content compound. As a nitrogen content low molecular weight compound, for example Fatty amines, such as monoethanolamine and diethanolamine, aromatic amine (aromatic series secondary amine or tertiary amine, such as ortho toluidine, para toluidine, and p-phenylene diamine), An amide compound (multiple-valued carboxylic amide, such as a chestnut amide and isophthalic acid diamide, p-amino benzamide, etc.), A hydrazine or its derivative (hydrazides, such as a hydrazine, a hydrazone, and multiple-valued carboxylic-acid hydrazide etc.), poly amino triazine (guanamines, such as guanamine, acetoguanamine, and benzoguanamine, or those derivatives --) A melamine or its derivative, a uracil or its derivative, cytosines (a uracil, uridine, etc.), or the derivatives (a cytosine, cytidine, etc.) of those can be illustrated.

[0058] the amino resin (condensation resin, such as guanamine resin, melamine resin, and guanidine resin, --) generated by the reaction with formaldehyde as nitrogen content resin, for example Copolycondensation resin, such as phenol-melamine resin, benzoguanamine-melamine resin, and aromatic series polyamine-melamine resin etc., Aromatic amine-formaldehyde resins (aniline resin etc.), polyamide resin for example, independent or copolymerization polyamides, such as nylon 3, nylon 6, Nylon 66, Nylon 11, Nylon 12, nylon MXD6, Nylon 46,

Nylon 610, nylon 6-11, Nylon 612, and nylon 6-66-610, -- Polyester amide, such as a permutation polyamide which has a methylol radical and an alkoxy methyl group, polyamidoimide, polyacrylamide, the poly amino thioether, polyurethane, etc. can be illustrated.

[0059] Poly amino triazine (a melamine or its derivative) and nitrogen content resin (amino resin, such as melamine resin, polyamide resin, etc.) are contained in a desirable nitrogen content compound. Especially a melamine, amino resin (melamine resin etc.), and polyamide resin are desirable, and bridge formation amino resin is desirable also in amino resin. furthermore, melamine resin (melamine-formaldehyde resin) -- especially bridge formation melamine resin is desirable.

[0060] these nitrogen content compounds -- independent -- or two or more sorts -- it can be used -- the amount of the nitrogen content compound used -- for example, the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 5 weight section -- it can choose from the range of 0.05 - 2.5 weight section (especially 0.1 - 1 weight section) extent preferably.

[0061] as alkali or an alkaline earth metal compound -- salt (carboxylic-acid metal salt); hydroxide; with a carboxylic acid, alkali metal (sodium, potassium, etc.), or alkaline earth metals (magnesium, calcium, or barium) -- metallic-oxides [, such as CaO and MgO,]; -- inorganic-acid salts, such as metal carbonates, such as CaCO₃ and MgCO₃, a silicate, a borate, and phosphate, etc. can be illustrated.

[0062] As a carboxylic acid which constitutes said carboxylate, with a carbon number of about one to nine saturation or partial saturation aliphatic carboxylic acid can be used. Moreover, these aliphatic carboxylic acid may have hydroxyl. As said aliphatic carboxylic acid, aliphatic series monocarboxylic acid (an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, etc.), aliphatic series multiple-valued carboxylic acids (a malonic acid, a succinic acid, adipic acid, etc.), hydroxy acid (a lactic acid, hydroxybutyric acid, citric acid, etc.), etc. can be illustrated.

[0063] that said alkali or an alkaline-earth-metal compound is independent or two sorts or more -- combining -- it can be used. -- the rate -- for example, the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0.001 - 10 weight section -- it can choose from the range of 0.001 - 5 weight section (especially 0.001 - 2 weight section) extent preferably.

[0064] Said antioxidant, a nitrogen content compound and alkali, or an alkaline-earth-metal compound may be combined and used, respectively.

[0065] Moreover, it is also possible to mix a coloring agent further to the polyacetal resin constituent of this invention. Various colors or a pigment can be used as a coloring agent. The solvent color of a color is desirable and azo dye, anthraquinone dye, phthalocyanine dye, or naphthoquinon dye is mentioned. About a pigment, both an inorganic pigment and an organic pigment can be used. As an inorganic pigment, a titanium system pigment, a zinc system pigment, carbon black (furnace black, channel black, acetylene black, KETCHIEN black, etc.), an iron system pigment, a molybdenum system pigment, a cadmium system pigment, a lead system pigment, a cobalt system pigment, an aluminum system pigment, etc. can be illustrated, and azo pigment, the Anthraquinone system pigment, phthalocyanine pigment, the Quinacridone system pigment, a perylene system pigment, a perinon system pigment, isoindole pigment, a dioxazine system pigment, or the Indanthrene system pigment can be illustrated as an organic pigment. The above coloring agents may be used independently and may be used combining two or more coloring agents. If the high coloring agent of optical shielding effects, such as carbon black or a titanium white (titanium oxide), is used, weatherability (light) nature can be improved.

[0066] the content of a coloring agent -- for example, the polyacetal resin 100 weight section -- receiving -- 0 - 5 weight section (for example, 0.01 - 5 weight section) -- desirable -- 0.1 - 4 weight section -- it is 0.3 - 3 weight section extent still more preferably.

[0067] The resin which was excellent in the resin constituent of this invention at weatherability (light) nature if needed, for example, acrylic resin, (independent or the copolymer of C1-10 alkyl (meta) acrylate, such as polymethylmethacrylate), an acrylic core shell polymer, polycarbonate resin, etc. may be added. Moreover, a poor appearance, such as a crack, can be controlled by adding surface treatment agents, such as ether of polyhydric alcohol.

[0068] the polyacetal resin constituent of this invention -- the need -- responding -- various additives, for example, a release agent, a nucleating additive, an antistatic agent, a flame retarder, a surface active agent, an antimicrobial agent, an antifungal agent, various polymers, a bulking agent, etc. -- one sort -- or two or more sorts may be combined and you may add.

[0069] The polyacetal resin constituents of this invention may be powder-like mixture and melting mixture, and can be prepared by mixing with polyacetal resin, a processing stabilizer, and an inhibitor by the approach of common use of other additives as occasion demands. For example, after mixing ** each component, kneading with the extruder of one shaft or two shafts, extruding and preparing a pellet, The pellet (masterbatch) with which presentations once differ is prepared. the approach of fabricating, and ** -- Specified quantity mixing (dilution) of the pellet is carried out, shaping is presented, after making an inhibitor adhere to the pellet of the approach of obtaining the mold goods of a predetermined presentation, and ** polyacetal resin, by spraying etc., it fabricates and the approach of obtaining the mold goods of a predetermined presentation etc. can be adopted.

Moreover, in preparation of the constituent used for mold goods, if the particulate matter (for example, particulate matter which ground a part or all of polyacetal resin) of the polyacetal resin which is a base, and other components (a processing stabilizer, urea derivative, etc.) are mixed and melting kneading is carried out, it is advantageous to raising distribution of an additive.

[0070] especially the polyacetal resin constituent of this invention has the outstanding weathering (light) stability needed in the environment used or kept after shaping, and can lengthen a life cycle -- in addition, further, in the molding processing (especially melting molding processing) process, generation of the formaldehyde by oxidization or a pyrolysis of polyacetal resin etc. can be controlled notably, and work environment can be improved. Moreover, adhesion (mold deposit) of a decomposition product etc. in metal mold and extraction of the decomposition product from mold goods are controlled notably, and many problems at the time of fabrication can be solved. Therefore, the resin constituents of this invention are approaches, such as the shaping approach of common use, for example, injection molding, extrusion molding, compression molding, blow molding, a vacuum forming, foaming, rotational casting, and gas injection molding, and although various mold goods are fabricated, they are useful.

[0071] The polyacetal resin mold goods of this invention which consisted of said polyacetal resin constituents contain a urea, its derivative, or an amidine derivative, and there are very few formaldehyde yields. That is, the mold goods which consisted of said polyacetal resin of the former containing stabilizers, such as an antioxidant, generate comparatively a lot of formaldehyde, and pollute the others and the living environment which are corrosion, discoloration, etc., and work environment. For example, in dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere), the formaldehyde yield from the polyacetal resin mold goods generally marketed is about [2-5micro / per two] g the surface area of 1cm, and is about [3-6micro / per two] g the surface area of 1cm in wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere). Moreover, even if it controls a process condition, it is difficult to obtain the mold goods below surface area 2.5microper two g in wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere) in dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere) below surface area 1.5microper two g. [of 1cm] [of 1cm]

[0072] on the other hand, the polyacetal resin mold goods of this invention -- dry type -- setting -- a formaldehyde yield -- below surface area 1.5microper two g (about [0-1micro] g) of mold goods -- desirable -- 0-0.8microg -- it is about [0-0.7micro] g still more preferably, and is usually about [0.01-0.7micro] g. [of 1cm] moreover, wet -- setting -- a formaldehyde yield -- below surface area 2.5microper two g (about [0-2micro] g) of mold goods -- desirable -- 0-1.7microg -- it is about [0-1.5micro] g still more preferably, and is usually about [0.01-1.5micro] g. [of 1cm]

[0073] The polyacetal resin mold goods of this invention usually have said formaldehyde yield in dry type and wet both sides in either dry type and wet that what is necessary is just to have said formaldehyde yield.

[0074] In addition, the formaldehyde yield in dry type can be measured as follows.

[0075] After cutting polyacetal resin mold goods as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10-50cm) of the mold goods is put into a well-closed container (capacity of 20ml), and it is left at the temperature of 80 degrees C for 24 hours. then, the inside of this well-closed container -- water -- 5ml -- pouring in -- the amount of formalin of this water solution -- JIS K -- a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (microg/cm²) is calculated.

[0076] Moreover, a wet formaldehyde yield can be measured as follows.

[0077] After cutting polyacetal resin mold goods as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10-100cm) of the mold goods is hung and sealed on the lid of the well-closed container (capacity 1L) containing 50ml of distilled water, and it is left at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours. then, a room temperature -- 1 hour -- leaving it -- the amount of formalin of the water solution in a well-closed container -- JIS K -- a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (microg/cm²) is calculated.

[0078] A numerical convention of said formaldehyde yield in this invention is [in / mold goods / of the polyacetal resin constituent containing the additives (the usual stabilizer etc.) of common use / not only / not only / the mold goods of an inorganic bulking agent and the constituent containing other polymers] applicable also about the mold goods (for example, a multi-color molding article, covering mold goods, etc.) with which most front faces (for example, 50 - 100%) of the mold goods consisted of polyacetal resin, as long as polyacetal resin, a processing stabilizer, and an inhibitor are included.

[0079] The mold goods of this invention are suitably used as the components and a member of the mechanism elements (active parts, passive component, etc.) of the automobile field, or the electrical and electric equipment and the electronic field, building materials and the piping field, daily necessities (life) and the cosmetics field, and a medical field (medicine and the therapy field), although it is usable for any applications (for example, the knob as bicycle components, a lever, etc.) from which formaldehyde serves as evil.

[0080] More specifically as a mechanism element of the automobile field, the mounted electrical and electric equipment and electronic parts, such as electric system components, such as interior parts, such as an inner handle, a FEERU trunk opener, a seat belt buckle, an assistant lap, various switches, a knob, a lever, and a clip, meter, and a connector, audio equipment, and a car navigation device, the components in contact with the metal represented by the carrier plate of a window regulator, door-lock actuator components, mirror components, windshield-wiper-motor system components, the components of a fuel system, etc. can be illustrated.

[0081] the electrical and electric equipment -- an electron -- a field -- a mechanism element -- ***** -- polyacetal resin -- mold goods -- constituting -- having -- and -- a metal -- a contact -- a large number -- existing -- a device -- components -- or -- a member -- [-- for example, -- a cassette tape recorder -- etc. -- audio equipment -- VTR (video tape recorder) -- eight -- mm -- video -- a video camera -- etc. -- video equipment -- or -- a copy machine -- facsimile -- a word processor -- a computer -- etc. -- OA (office automation) -- a device -- further -- a motor -- a spring -- etc. -- driving force -- operating -- a toy -- telephone -- a computer -- etc. etc. -- being attached -- a keyboard -- etc. etc. --] -- etc. etc. -- it can illustrate . Specifically, a chassis (base), gear, a lever, a cam, a pulley, a bearing, etc. are mentioned. furthermore, the light and the magnetic media components (for example, a metal thin film mold magnetic tape cassette, a magnetic disk cartridge, an optical magnetic disk cartridge, etc.) with which at least the part consisted of polyacetal resin mold goods -- it can apply to the metal tape cassette for music, a digital audio tape cassette, 8mm video tape cassette, a floppy disk cartridge, a mini disc cartridge, etc. in more detail. As an example of light and magnetic media components, tape cassette components (the body of a tape cassette, a reel, a hub, a guide, a roller, a stopper, lid, etc.), disk cartridge components (the body (case) of a disk cartridge, a shutter, clamping plate, etc.), etc. are mentioned.

[0082] Furthermore, the polyacetal resin mold goods of this invention are used suitable for extensive life relation components, makeup relation components, and medical relation components, such as an electrode holder of building materials and pipe fittings, such as lighting fitting, fittings, piping, a cock, a faucet, and toilet peripheral-device components, stationery, a lip cream and a lip stick container, a scrubber, a water purifier, a spray nozzle, a spray container, an aerosol can, a common container, and a hypodermic needle.

[0083]

[Effect of the Invention] Since the polyacetal resin constituent of this invention contains a specific processing stabilizer and a specific inhibitor (a urea derivative or amidine derivative), it can improve sharply the thermal stability (especially melting stability at the time of fabrication) of polyacetal resin. Moreover, the yield of formaldehyde can be extremely controlled to a low by little addition, and work environment can be improved greatly. Furthermore, even if it is under a severe condition, generation of formaldehyde can be controlled, adhesion (mold deposit) of a decomposition product in metal mold, and extraction of the decomposition product from mold goods and the heat deterioration of mold goods can be controlled, and the quality and the moldability of mold goods can be improved.

[0084]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

[0085] In addition, in the example and the example of a comparison, about the yield of the formaldehyde from mold goods the formaldehyde yield from a melting object, dry type, and wet, it is the following, and made and evaluated.

[0086] After carrying out weighing capacity of the [formaldehyde yield from melting object] 5g pellet correctly and holding for 5 minutes at 200 degrees C in a metal container, the ambient atmosphere in a container is made to absorb in distilled water. the amount of formaldehyde of this water solution -- JIS K -- the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde capacity (ppm) generated from a pellet was computed.

[0087] After putting the resin sample of ten [formaldehyde yield from mold goods in dry type] test pieces (2mmx2mmx50mm) (the total surface area of about 40cm²) into the well-closed container (capacity of 20ml) and heating within a thermostat at the temperature of 80 degrees C for 24 hours, air cooling was carried out to the room temperature, and 5ml of distilled water was poured in in the syringe. the amount of formaldehyde of this water solution -- JIS K -- the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde gas yield per surface area (μg/cm²) was computed.

[0088] After hanging and sealing the test piece (100mmx40mmx 2mm; the total surface area of 85.6cm²) which excised and obtained four sides from [formaldehyde yield from wet mold goods] plate-like mold goods (120mmx120mmx2mm) on the lid of the bottle made from polyethylene containing 50ml of distilled water (capacity 1L) and leaving it at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours, it puts at a room temperature for 1 hour. According to JISK 0102 and 29 (term of formaldehyde), the quantum of the amount of formalin of the water solution in the bottle made from polyethylene was carried out, and the formaldehyde yield per surface area (μg/cm²) was computed.

[0089] After mixing at a rate which shows a urea derivative, an antioxidant, a nitrogen content compound, and a weatherability (light) stabilizer in Table 1 as a processing stabilizer and an inhibitor in examples 1-12 and the example 1 of a comparison - the 7 polyacetal-resin 100 weight section, melting mixing was carried out with the twin screw extruder, and the constituent of a pellet type was prepared in them. Using this pellet, with the injection molding machine, the test piece was fabricated and the formaldehyde yield from this test piece was measured. A result is shown in Table 1.

[0090] In addition, it evaluated like the above about the example which does not add a processing stabilizer and an inhibitor, and the example which does not add an inhibitor for the comparison.

[0091] The polyacetal resin used in the example and the example of a comparison, a processing stabilizer, a urea derivative, an antioxidant, a nitrogen content compound, and the weathering (light) stabilizer are as follows.

[0092] 1. Polyacetal Resin (a) : Polyacetal Resin Copolymer (Polyplastics Make, "Duracon")

2. Processing Stabilizer (B-1) : Polyethylene Glycol (Product made from Wako Pure Chem Industry, "Polyethylene-Glycol 20000")

(b-2): Polyethylene glycol (the product made from Wako Pure Chem Industry, "polyethylene-glycol 6000")

(b-3): glycerol monostearate (b-4): -- glycerol monobehenate (b-5): -- polyethylene-glycol monostearin acid ester (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, Nonion S-40)

(b-6): ethylene-bis-stearylamine (b-7): -- 12-hydroxy calcium stearate 3. urea derivative (c-1): -- allantoin [the Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make]

(c-2): Allantoin dihydroxy aluminum [the Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make and "ALDA"]

(c-3): Holum nitrogen Two-mol powder [the Mitsui Chemicals, Inc. make]

(c-4): Holum nitrogen Three-mol powder [the Mitsui Chemicals, Inc. make]

4. Weathering (Light) Stabilizer (D-1): -- 2-[2-Hydroxy-3 and 5-Bis(Alpha and Alpha-Dimethylbenzyl) Phenyl] 2 -- H-Benzotriazol (D-2):Bis(2, 2, 6, and 6-Tetramethyl-4-Piperidyl) Sebacate 5. Anti-oxidant (E-

1):Pentaerythritol Tetrakis [3-(3, 5-G T-Butyl-4-Hydroxyphenyl) Propionate]

(e-2): Triethylene glycol screw [3-(3-t-butyl 5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate]

6. nitrogen content compound (f-1): -- melamine (f-2): -- use 1.2 mols of ****-proof formaldehyde for one mol of melamine-formaldehyde-resin melamines, and it is made to react at pH8 and the temperature of 70 degrees C among a water solution, and the melamine-formaldehyde resin of a water-soluble first stage condensation product was made to generate, without making the system of reaction become cloudy Subsequently, the system of reaction was adjusted to pH6.5, stirring, stirring was continued, melamine-formaldehyde resin was deposited, and the particulate matter of crude melamine-formaldehyde resin was obtained by desiccation. After washing this particulate matter for 30 minutes and filtering it with 60-degree C warm water, the acetone washed residue and the purification melamine-formaldehyde resin of white powder was obtained by drying this.

[0093]

[Table 1]

表 1

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリアセタル樹脂 (重量部)	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
加工安定剤 (重量部)	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	b-7	b-1	b-1	b-5	b-5	b-7	b-5
	1.0	1.0	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2	1.0
尿素誘導体 (重量部)	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-2	c-3	c-4	c-1	c-1	c-1
	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
耐候(光)安定剤	d-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4	0.4
	d-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.3
酸化防止剤 (重量部)	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-2	e-2
	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
窒素含有化合物 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	f-1	f-2
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	0.1
ホルムアルデヒド発生量 (ppm)	13	14	24	26	18	20	8	10	—	—	—	27	30
ホルムアルデヒド発生量 乾式 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.4	0.6
ホルムアルデヒド発生量 湿式 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.3	0.3	0.4	0.5	0.3	0.3	0.4	0.2	0.6	0.7	0.7	0.9	1.0

[0094]

[Table 2]

表2

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリブタジエン樹脂 (重量部)		a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100
加工安定剤 (重量部)		—	b-1 1.0	b-3 0.3	b-5 0.5	b-6 0.5	b-7 0.5	b-5 1.0 b-7 0.2
尿素誘導体 (重量部)		—	—	—	—	—	—	—
耐候 (光) 安定剤	d-1	—	—	—	—	—	—	0.4
	d-2	—	—	—	—	—	—	0.3
酸化防止剤 (重量部)		e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-2 0.3
窒素含有化合物 (重量部)		—	—	—	—	—	—	f-1 0.1
ホルムアルデヒド発生量 (ppm)		251	90	146	105	166	76	85
ホルムアルデヒド発生量 乾式 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		18	3.1	5.5	4.7	7.1	2.7	3.3
ホルムアルデヒド発生量 湿式 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		13	—	—	—	—	—	—

[0095] While work environment is greatly improvable since the resin constituent of an example has the very small yield of formaldehyde compared with the example of a comparison so that more clearly than a table, the quality and the moldability of mold goods can be improved.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26704

(P2000-26704A)

(43) 公開日 平成12年 1 月 25 日 (2000. 1. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00	
C 0 8 K 5/09		C 0 8 K 5/09	
5/10		5/10	
5/20		5/20	
5/21		5/21	

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-126560	(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22) 出願日	平成11年 5 月 7 日 (1999. 5. 7)	(72) 発明者	原料 初彦 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-126200	(72) 発明者	栗田 早人 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(32) 優先日	平成10年 5 月 8 日 (1998. 5. 8)	(74) 代理人	100090686 弁理士 鎌田 充生
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の安定性を改善し、ホルムアルデヒドの発生を抑制する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して加工安定剤0.01~10重量部、抑制剤0.01~10重量部程度を添加する。抑制剤は、尿素、尿素誘導体及びアミジン誘導体から選択できる。加工安定剤には、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩などが使用できる。尿素誘導体には、N-置換尿素、尿素縮合体、ウレイド化合物（非環状ウレイド、環状ウレイド、又は環状ウレイドの金属塩）が含まれる。アミジン誘導体には、非環状又は非メラミン系環状アミジンなどが含まれる。ポリアセタール樹脂には、耐候（光）安定剤、酸化防止剤、窒素含有化合物又は着色剤などを添加してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂と、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド及び脂肪酸金属塩から選択された少なくとも一種の加工安定剤と、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択される少なくとも一種の抑制剤とを含むポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアルキレングリコールが、 C_{2-6} アルキレングリコールの単独重合体または共重合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 脂肪酸エステルを構成する脂肪酸が、炭素数10以上の1価または2価脂肪酸である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 脂肪酸エステルを構成するアルコールが、炭素数2～6の多価アルコールである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】 脂肪酸エステルが、少なくとも1つの遊離のヒドロキシル基を有する請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項6】 脂肪酸エステルを構成するアルコールが、平均重合度が2以上のポリオキシアルキレングリコールである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】 脂肪酸アミドを構成する脂肪酸が、炭素数10以上の脂肪酸であり、前記脂肪酸アミドがビス脂肪酸アミドである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項8】 脂肪酸金属塩が、炭素数10以上の脂肪酸と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表1B族金属、周期表2B族金属、周期表3B族金属、周期表4B族金属および周期表8族金属からなる群より選択された少なくとも一種の金属との塩である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項9】 尿素誘導体が、モノN-置換尿素又は尿素縮合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項10】 尿素誘導体が、ビウレット、ビウレア、及び尿素とアルデヒド化合物との縮合体からなる群より選択された少なくとも一種である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項11】 尿素誘導体が、尿素と C_{1-6} アルデヒドとの縮合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項12】 尿素誘導体が、モノウレイド、又はジウレイドである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項13】 尿素誘導体が、非環状ウレイド又は環状ウレイドである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項14】 尿素誘導体が、ジカルボン酸のウレイド、 α -オキシ酸のウレイド、 β -アルデヒド酸のウレ

イド、ウレイド酸、アラントイン及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも一種である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項15】 尿素誘導体が、モノ又はジウレイドと金属との塩である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項16】 尿素誘導体が、モノ又はジウレイドと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表1B族金属、周期表2B族金属、周期表3B族金属、周期表4B族金属、及び周期表8族金属からなる群より選択される少なくとも一種の金属との塩である請求項15記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項17】 尿素誘導体が、アラントイン又はアラントインと金属との塩である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項18】 尿素誘導体が、アラントインジヒドロキシアルミニウムである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項19】 アミジン誘導体が、クレアチニン又はその誘導体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項20】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して、加工安定剤0.01～10重量部、抑制剤0.01～10重量部を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項21】 さらに耐候（光）安定剤を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項22】 さらに窒素含有化合物を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項23】 ポリアセタール樹脂と、請求項1記載の加工安定剤と、請求項1記載の抑制剤とを混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【請求項24】 請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品。

【請求項25】 (1) 温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm²当たり1.5μg以下、又は(2) 温度60℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm²当たり2.5μg以下である請求項24記載のポリアセタール樹脂成形品。

【請求項26】 成形品が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品および医用部品から選択される少なくとも一種である請求項24記載のポリアセタール樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ホルムアルデヒド発生量が著しく抑制され、成形加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに前記樹脂

組成物で成形したポリアセタール樹脂成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。ポリアセタール樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程などの加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への付着物（モールドデポジット）が発生しないこと、長期加熱条件下（ヒートエージング）における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの現象の重要因子の1つに加熱時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリアセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高く、成型加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺の生活環境を汚染する。

【0003】化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には酸化防止剤及びその他の安定剤の添加が必須とされている。

【0004】しかし、これら安定剤を配合しても、ポリアセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での熔融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や充分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し（モールドデポジット）、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、樹脂の変色が生じる。このような点から、ポリアセター

ル樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多大な努力が続けられている。

【0005】ポリアセタール樹脂に添加される酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）が知られており、その他の安定剤として、メラミン誘導体、アミジン化合物、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などが使用されている。また、通常、酸化防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂に対して高い安定性を付与することは困難である。

【0006】特開平7-228751号公報には、ポリオキシメチレンに立体障害性フェノール系酸化防止剤、マグネシウム又はカルシウムの酸化物又は炭酸塩などの金属含有化合物、およびポリアルキレングリコールを配合し、熱安定性を向上させるとともに押出し機内などでの黄色又は黒色粒子の発生が抑制されたポリオキシメチレン組成物が開示されている。

【0007】特公平5-70664号公報には、ポリアセタール樹脂に耐候（光）安定剤と脂肪酸エステルとを添加した耐候性ポリアセタール樹脂組成物が開示されている。しかし、金属含有化合物及びポリアルキレングリコールの添加、又は耐候（光）安定剤及び脂肪酸エステルの添加だけでは、未だホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制することが困難である。

【0008】特開平6-136234号公報には、ポリアセタール樹脂に、酸化防止剤、耐候（光）安定剤、及びその他の安定剤としてメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物を添加することにより、耐候（光）性、熱安定性、及び成形性を改善することが提案されている。しかしながら、メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物を用いてもホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制することは困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂の熱安定性、特に成形加工時の熔融安定性を改善できる樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、ポリアセタール樹脂の安定剤に関して一連の窒素含有化合物の探索検討を行なった結果、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩などの加工安定剤と組み合わせて用いた場合に、尿素又はその誘導体あるいはアミジン誘導体

がポリアセタール樹脂の安定剤として顕著な効果を示すことを見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、加工安定剤と、尿素又はその誘導体、アミジン誘導体などの抑制剤とで構成されている。前記加工安定剤としては、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、及び脂肪酸金属塩などが例示できる。また、前記尿素誘導体には、N-置換尿素、尿素縮合体、モノウレイド及びジウレイドなどが含まれ、非環状又は環状ウレイド誘導体、及びそれらの金属塩などであってもよい。樹脂に含まれる添加剤は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、加工安定剤0.01~10重量部、抑制剤0.01~10重量部程度である。前記組成物は、さらに耐候(光)安定剤を含んでいてもよい。

【0013】本発明の方法では、ポリアセタール樹脂と、前記加工安定剤と、前記抑制剤を混合することにより、熱安定性及び加工安定性が改善されたポリアセタール樹脂組成物を製造する。さらに、本発明には、前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された成形品も含まれる。

【0014】なお、本明細書において、「尿素誘導体」とは、N-置換尿素、尿素縮合体、非環状又は環状ウレイド誘導体及び環状ウレイドの金属塩なども含む意味に用いる。また、「アミジン誘導体」とは、 $RC(NH_2)=NH$ (Rは、アルキル基などの置換基)の構造を有する化合物を総称し、非環状アミジン及び非メラミン系環状アミジンも含む意味に用いる。また、「抑制剤」以外の窒素含有化合物を単に「窒素含有化合物」という。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂、加工安定剤、並びに尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択される少なくとも1種のホルムアルデヒド抑制剤で構成されている。

【0016】ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基($-CH_2O-$)を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー(例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成(株)製、商品名「テナック4010」など)、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー(例えば、ポリプラスチック(株)製、商品名「ジュラコン」など)が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2~6程度(好ましくは炭素数2~4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基($-CH_2CH_2O-$)、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01~20モル%、好ましくは0.03~10モル%(例えば、0.05~5

モル%)、さらに好ましくは0.1~5モル%程度の範囲から選択できる。

【0017】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。

【0018】前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。

【0019】本発明の特色は、加工安定剤及び抑制剤を組合せて添加することにより、ポリアセタール樹脂の熱安定性及び加工安定性を向上させ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制し、ポリアセタール樹脂成形品の劣化を防止する点にある。前記抑制剤を用いると、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が発現し、熱安定性及び加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

【0020】加工安定剤としては、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド及び脂肪酸金属塩などから選択された少なくとも一種が使用できる。

【0021】前記ポリアルキレングリコールには、アルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどの C_{2-6} アルキレングリコール(好ましくは C_{2-4} アルキレングリコール)など)の単独重合体、共重合体、及び誘導体などが含まれる。具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ C_{2-6} アルキレングリコール(好ましくはポリ C_{2-4} アルキレングリコール)、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体(ランダム又はブロック共重合体など)、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンモノブチルエーテルなどの共重合体類が挙げられる。好ましいポリアルキレングリコールは、オキシエチレン単位を有する重合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体などである。また、前記ポリアルキレングリコールは、数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ (例えば、 $1 \times 10^3 \sim 5$

$\times 10^5$)、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ (例えば、 $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$) 程度である。

【0022】脂肪酸エステルとしては、その構造は特に制限されず、直鎖状又は分岐状脂肪酸エステルのいずれも使用でき、前記エステルを構成する脂肪酸は、飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよい。また、一部の水素原子がヒドロキシル基などの置換基で置換されたものも使用できる。脂肪酸エステルを構成する脂肪酸としては、炭素数10以上の1価又は2価の脂肪酸、例えば、1価の飽和脂肪酸【カプリン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチレン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの C_{10-34} 飽和脂肪酸 (好ましくは C_{10-26} 飽和脂肪酸) など]、炭素数10以上の1価の不飽和脂肪酸【オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、セトレイン酸、エルカ酸などの C_{10-34} 不飽和脂肪酸 (好ましくは C_{10-26} 飽和脂肪酸) など]、炭素数10以上の二価の脂肪酸 (二塩基性脂肪酸) 【セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、タブシア酸などの二価の C_{10-30} 飽和脂肪酸 (好ましくは二価の C_{10-20} 飽和脂肪酸)、デセン二酸、ウンデセン二酸、ドデセン二酸などの二価の C_{10-30} 不飽和脂肪酸 (好ましくは二価の C_{10-20} 不飽和脂肪酸) など] が例示できる。これらの脂肪酸は一種又は二種以上組合せて使用できる。前記脂肪酸には、1つ又は複数のヒドロキシル基を分子内に有する脂肪酸も含まれる。

【0023】また、脂肪酸エステルを構成するアルコールは、その種類は特に制限されないが、多価アルコールが好ましい。前記多価アルコールとしては、炭素数が2～8程度、好ましくは2～6程度の多価アルコール又はその重合体、例えば、アルキレングリコール (例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどの C_{2-8} アルキレングリコール (好ましくは C_{2-6} アルキレングリコール) など) などのジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン又はこれらの誘導体などのトリオール類、ペンタエリスリトール、ソルビタン又はこれらの誘導体などのテトラオール類、及びこれらの多価アルコール類の単独又は共重合体 (例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールの単独又は共重合体、ポリグリセリンなど) などが例示できる。前記ポリアルキレングリコールの平均重合度は2以上 (例えば、2～500)、好ましくは2～400 (例えば、2～300) 程度であり、平均重合度16以上 (例えば、20～200程度) が好ましく、このようなポリアルキレングリコールは、炭素数12以上の脂肪酸とのエステルとして好適に使用される。好ましい多価ア

ルコールは、平均重合度が2以上のポリアルキレングリコールである。これらの多価アルコールは一種又は二種以上組合せて使用できる。

【0024】脂肪酸エステルは、前記脂肪酸と前記アルコールとで構成され、モノエステル、ジエステル、トリエステルなど1又は複数のエステル結合を有していてもよい。脂肪酸エステルの例としては、エチレングリコールジステアリン酸エステル、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリントリパルミチン酸エステル、ポリグリセリントリステアリン酸エステル、トリメチロールプロパンモノパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノウンデシル酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ポリアルキレングリコール (ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど) のモノラウレート、モノパルミテート、モノステアレート、ジラウレート、ジパルミテート、ジステアレート、ジベヘネート、ジモンタネート、ジオレート、ジリノレートなどが挙げられる。脂肪酸と多価アルコールから構成された脂肪酸エステルにおいて、多価アルコール由来の少なくとも1つの遊離のヒドロキシル基を有するもの、すなわちヒドロキシル基がエステル化されずにエステル中に残存しているものが特に好ましい。

【0025】脂肪酸アミドとしては、前記脂肪酸エステルの項で例示した1価又は2価の脂肪酸とアミン類 (モノアミン、ジアミン、ポリアミン類など) との酸アミド (モノアミド、ビスアミドなど) が使用できる。モノアミドとしては、例えば、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキシン酸アミド、ベヘン酸アミドなどの飽和脂肪酸の第1級酸アミド、オレイン酸アミドなどの不飽和脂肪酸の第1級酸アミド、ステアリンステアリン酸アミド、ステアリンオレイン酸アミドなどの飽和及び/又は不飽和脂肪酸とモノアミンとの第2級酸アミドなどが例示できる。好ましい脂肪酸アミドはビスアミドである。前記ビスアミドには、 C_{10-30} アルキレンジアミン (特に、 C_{10-20} アルキレンジアミン) と前記脂肪酸とのビスアミドなどが含まれ、その具体例としては、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジオレイン酸アミド、エチレンジアミン-ジエルカ酸アミドなどが挙げられ、さらにエチレンジアミン- (ステアリン酸アミド) オレイン酸アミドなどのアルキレンジアミンのアミン部位に異なるアシル基が結合した構造を有するビスアミドなども使用できる。前記酸アミドにおいて、酸アミドを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸であるのが好ましい。

【0026】脂肪酸金属塩としては、前記例示の炭素数10以上の脂肪酸と金属との塩が使用できる。前記金属は、1～4価 (特に1～2価) の価数を有するものが好ましく、通常、アルカリ金属 (ナトリウムNa, カリウ

ムKなど)、アルカリ土類金属(マグネシウムMg、カルシウムCaなど)、周期表1B族金属(銅Cu、銀Agなど)、周期表2B族金属(亜鉛Znなど)、周期表3B族金属(アルミニウムAlなど)、周期表4B族金属(スズSnなど)、及び周期表8族金属(鉄Fe、コバルトCo、ニッケルNiなど)などが使用できる。特にアルカリ土類金属(Mg、Caなど)塩を使用するのが好ましい。脂肪酸金属塩の例としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。

【0027】前記加工安定剤は、一種又は二種以上組合せて使用できる。

【0028】前記のような加工安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部(例えば、0.05~3重量部)程度、特に0.05~2重量部程度である。前記割合が、0.01重量部未満では、ホルムアルデヒドの十分な抑制効果が得られず、10重量部を越えると組成物の機械的物性が損なわれるおそれがある。

【0029】ホルムアルデヒド抑制剤のうち、尿素誘導体としては、例えば、アルキル基などの置換基が置換したN-置換尿素[例えば、N-メチル体、N-エチル体などのN-C₁₋₆アルキル体、アルキレンジウレア(例えば、メチレンジウレアなどのC₁₋₆アルキレンジウレアなど)など]、尿素縮合体などが挙げられる。尿素縮合体は、非環状であっても、環状であってもよく、非環状縮合体には、例えば、尿素有二量体(例えば、ビウレット、ビウレアなど)、尿素有多量体、尿素とアルデヒド化合物との縮合体などが含まれる。この縮合体としては、C₁₋₆アルデヒドとの縮合体、例えば、尿素とイソブチルアルデヒドとの非環状縮合体(イソブチリレンジウレアなど)、尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体などが挙げられる。前記尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体では、1又は複数の尿素単位が縮合していてもよく、n個のメチレン鎖を介して(n+1)個の尿素単位が縮合していてもよい(nは1以上の整数である)。前記非環状縮合体は単独で又は二種以上組合せて混合物として使用できる。この混合物は、例えば、ホルム窒素(メチレンジウレア、ジメチレントリウレア、トリメチレントトラウレアなどの混合物)として三井化学(株)より市販されている。また、尿素誘導体は、尿素樹脂であってもよい。尿素誘導体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0030】好ましい尿素誘導体には、ウレイド誘導体(例えば、モノウレイド及びジウレイド、又はそれらの誘導体など)が含まれる。さらに、尿素誘導体には、非環状ウレイド又は環状ウレイドが含まれる。

【0031】非環状モノウレイドとしては、C₂₋₆ジカルボン酸のウレイド酸[例えば、シュウ酸のウレイド酸

(オキサフル酸)、マロン酸のウレイド酸(マロヌル酸)など]又はこれらの誘導体(例えば、ウレイド酸の酸アミド)、あるいはウレイド基を有するカルボン酸[例えば、ウレイドギ酸、ウレイド酢酸などのウレイド基含有C₁₋₆モノカルボン酸、ウレイドコハク酸(カルバミルアスパラギン酸)などのカルバミド基含有C₂₋₆ジカルボン酸]、又はこれらのカルバミド基含有酸アミド(アロファン酸アニリド、アロファン酸アミドなど)及びカルバミド基含有エステル(アロファン酸エステルなど)などが例示できる。非環状ジウレイドとしては、C₂₋₆カルボン酸のジウレイド[例えば、酢酸のジウレイド(アラントイン酸)など]などが例示できる。

【0032】環状モノウレイドとしては、尿素とアセトアルデヒドとの環状縮合体(例えば、クロチリデンジウレアなど)、アラントイン、及びこれらの誘導体などが挙げられる。

【0033】また、モノウレイド又はジウレイド、特に環状ウレイド誘導体は金属塩、例えば、アルカリ金属塩(Li、Na、Kなどの周期表1A族金属塩)、アルカリ土類金属塩(Mg、Ca、Sr、Baなどの周期表2A族金属塩)、周期表1B族金属塩(Cu、Agなどとの塩)、周期表2B族金属塩(Znなどとの塩)、周期表3B族金属塩(Al、Ga、Inなどとの塩)、周期表4B族金属塩(Sn、Pbなどとの塩)、周期表8族金属塩(Fe、Co、Ni、Pd、Ptなどとの塩)などの金属塩(1~4価程度の金属塩)を形成してもよい。

【0034】特に好ましい環状ウレイド誘導体には、アラントイン及びその誘導体が挙げられ、アラントイン誘導体については成書「DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUND S Vol.1, p60(1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHER S-LTD)」を参照できる。アラントイン誘導体としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換アラントイン誘導体(例えば、1-メチル体、3-メチル体、3-エチル体、5-メチル体、1,3-ジメチル体、1,6-ジメチル体、1,8-ジメチル体、3,8-ジメチル体、1,3,6-トリメチル体、1,3,8-トリメチル体などのモノ、ジまたはトリ-C₁₋₄アルキル置換体、5-フェニル体などのアリール置換体など)、また、その金属塩[アルカリ金属塩(周期表1A族金属塩)、アルカリ土類金属塩(周期表2A族金属塩)、周期表1B族金属との塩、周期表2B族金属との塩、周期表3B族金属との塩、周期表4B族金属との塩、周期表8族金属との塩など]、アラントインとアルデヒド化合物との反応生成物[例えば、アラントインホルムアルデヒド付加体又はそのアルコール変性体(アルコキシメチル体など)など]、アラントインと窒素含有化合物(アミノ基又はイミノ基含有化合物など)との反応生成物[例えば、2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物(塩、分子

化合物(錯体)など、アラントインとイミダゾール化合物との化合物(塩、分子化合物(錯体)など)、有機酸塩なども使用できる。アラントインの金属塩の具体例としては、アラントインジヒドロキシアリミニウム、アラントインクロロヒドロキシアリミニウムなどが例示でき、アミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物としては、アラントインソジウム-d1ピロリドンカルボキシレートなどが例示できる。

【0035】アラントインと2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物については、特開昭51-36453号公報を参照でき、アラントインと塩基性アミノ酸との反応生成物については、特開昭52-102412号公報、特開昭52-25771号公報、特開昭52-25772号公報、特開昭52-31072号公報、特開昭51-19771号公報などを参照できる。アラントインとイミダゾール化合物との化合物については、特開昭57-118569号公報などを参照できる。アラントイン及びその誘導体の立体構造は特に制限されず、d体、l体及びd1体のいずれであってもよい。これらのアラントイン及びその誘導体は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0036】アミジン誘導体には、 $RC(=NH)NH_2$ (Rは、水素原子、アルキル基、アシル基を示す。)で表わされる構成単位を含むアミジン及びその誘導体が含まれる。アミジン誘導体の構造は、非環状であってもよく、非メラミン系の環状アミジンであってもよい。さらに、アミジン誘導体には、前記Rがアミノ基であるグアニジン類(グアニジン又はその誘導体)も含まれ、グアニジン類についても、その構造は、非環状であっても、環状であってもよい。非環状アミジンには、例えば、アミジン又はその誘導体などが含まれる。好ましいアミジン類は、グアニジン類であり、非環状グアニジンには、例えば、グリコシアミン、グアニリン、クレアチン、又はそれらの誘導体などが含まれる。

【0037】好ましいグアニジン類は、環状グアニジン類である。環状グアニジン類は、 $-R_1NC(=NH)NR_2-$ (R_1 及び R_2 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアシル基を示す。)を環の構成単位として含んでいればよく、特に環のサイズには影響されないが、5員環又は6員環化合物が好ましい。前記式中、 R_1 及び R_2 で表わされるアルキル基としては、 C_{1-4} アルキル基、特にメチル基又はエチル基、アシル基としては、 C_{1-4} アシル基、特にホルミル基、アセチル基、又はプロピオニル基などが好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0038】好ましい環状グアニジン類には、5員環窒素含有化合物として、グリコシアミジン又はその誘導体(例えば、グリコシアミジン、チオグリコシアミジン、クレアチニン、4-メチルグリコシアミジン、4,4-グリコシアミジンなど)、オキサリルグアニジン又はそ

の構造と類似の環状グアニジン(例えば、オキサリルグアニジン、2,4-ジイミノバラバン酸、2,4,5-トリイミノバラバン酸など)、ウラゾールの2つのオキソ基($=O$)のうち、少なくとも1つのオキソ基($=O$)をイミノ基($=NH$)で置換した化合物(例えば、イミノウラゾール、イミノチオウラゾール、グアニジンなど)などが例示できる。好ましい6員環窒素含有化合物には、非メラミン系化合物、例えば、イソシアヌル酸イミド又はその誘導体(例えば、イソアンメリド、イソアンメリン、又はこれらのN置換体など)、マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジンなどの環状グアニジン又はその誘導体、メソキサリルグアニジンなどの環状グアニジン化合物などが例示できる。

【0039】前記グアニジン類の中では、グリコシアミジン又はその誘導体が特に好ましい。最も好ましい環状窒素含有化合物として、グリコシアミジン類(例えば、クレアチニンなど)が挙げられる。

【0040】前記尿素又は尿素誘導体、あるいはアミジン誘導体は、抑制剤として、それ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0041】抑制剤の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~10重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.02~5重量部、さらに好ましくは0.03~2.5重量部程度であり、0.03~1.5重量部(例えば、0.1~1.5重量部)程度であってもホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。

【0042】前記加工安定剤は、前記抑制剤と組合せるとポリアセタール樹脂に対して顕著な安定性を付与できるが、耐候(光)安定剤、酸化防止剤、窒素含有化合物(特に、塩基性窒素含有化合物)、アルカリ又はアルカリ土類金属(前記脂肪酸金属塩以外の有機脂肪酸金属塩、金属酸化物、金属炭酸塩)などを一種又は二種以上組み合わせ使用してもよい。

【0043】耐候(光)安定剤には、(a)ベンゾトリアゾール系化合物、(b)ベンゾフェノン系化合物、(c)芳香族ベンゾエート系化合物、(d)シアノアクリレート系化合物、(e)シュウ酸アニリド系化合物、(f)ヒンダードアミン系化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物が挙げられる。例えば、(a)ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-イソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベン

13

ゾトリアゾールなどのヒドロキシル基含有ベンゾトリアゾール類（例えば、ヒドロキシル基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類）、（b）ベンゾフェノン系化合物としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノンなどのヒドロキシル基含有ベンゾフェノン類、（c）芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのアルキルフェニルサリシレート類、（d）シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジフェニルアクリレート類、（e）シュウ酸アニリド系化合物としては、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル)シュウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル)シュウ酸ジアミドなどの窒素原子上に置換されていてもよいフェニル基などを有するシュウ酸ジアミド類、（f）ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体（4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギザレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、ビス(1-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピ

14

ペリジル)アジペート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレートなどの2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン類)、又は高分子量のピペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物など)などが例示できる。

【0044】上記のような耐候(光)安定剤は、単独で用いてもよいが、1種又は2種以上を組み合わせ使用するのが好ましく、(a)ベンゾトリアゾール系化合物、(b)ベンゾフェノン系化合物、(c)芳香族ベンゾエート化合物、(d)シアノアクリレート系化合物、及び/又は(e)シュウ酸アニリド系化合物の耐候(光)安定剤と、(f)ヒンダードアミン系化合物との併用が好ましい。

【0045】耐候(光)安定剤を添加することにより、ホルムアルデヒド発生の抑制に加えて、ポリアセタール樹脂に耐候(光)性を付与することができ、熱安定性ばかりでなく、光などに対する安定性を向上させることができる。

【0046】耐候(光)安定剤の添加量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~5重量部(例えば、0.01~3重量部)、好ましくは0.01~2重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部(例えば、0.1~1.5重量部)程度である。

【0047】耐候(光)安定剤(A)と、抑制剤(B)との割合(重量比)は、例えば、前者(A)/後者(B)=0.01~15、さらに好ましくは0.1~10、特に0.5~10(例えば、0.5~5)程度の範囲から選択できる。

【0048】このような割合の成分(A)及び(B)の総量は、通常、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.02~15重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.3~5重量部、特に0.3~3重量部(例えば、0.5~3重量部)程度である。

【0049】酸化防止剤には、例えば、フェノール系(ヒンダードフェノール類など)、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。

【0050】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス

【3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】、トリエチレングリコール-ビス [3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、*n*-オクタデシル-3-(4', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール)プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール)プロピオネート、ステアリル-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、*N*, *N*'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシムアミド)、3, 9-ビス {2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、4, 4'-チオビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール) ブタンなどが含まれる。

【0051】アミン系酸化防止剤には、例えば、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、*N*, *N*'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N*'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジ (α, α-ジメチルベンジル) ジフェニルアミンなどが含まれる。

【0052】リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ジトリデシルホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル) ホスファイト、トリス (2-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、ビス (2-*t*-ブチルフェニル) フェニルホスファイト、トリス [2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル] ホスファイト、トリス [2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル] ホスファイト、トリス (2-シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、トリス (2-*t*-ブチル-4-フェニルフェニル) ホスファイトなどのホスファイト化合物；トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルフェニル-*p*-ア

ニシルホスフィン、*p*-アニシルジフェニルホスフィン、*p*-トリルジフェニルホスフィン、ジ-*p*-アニシルフェニルホスフィン、ジ-*p*-トリルフェニルホスフィン、トリ-*m*-アミノフェニルホスフィン、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスフィン、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリ-*m*-トリルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィン、トリ-*o*-アニシルホスフィン、トリ-*p*-アニシルホスフィン、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタンなどのホスフィン化合物などが含まれる。

【0053】ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

【0054】これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併用することができる。

【0055】好ましい酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤 (特に、ヒンダードフェノール類) などが含まれる。ヒンダードフェノール類の中でも、特に、ポリオール-ポリ [(分岐 C₃₋₆ アルキル基及びヒドロキシ基置換フェニル) プロピオネート] 例えば、1, 6-ヘキサンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などの C₂₋₁₀ アルキレンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-分岐 C₃₋₆ アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]；例えば、トリエチレングリコール-ビス [3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのジ又はトリオキシ C₂₋₄ アルキレンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-分岐 C₃₋₆ アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]；例えば、グリセリントリス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などの C₃₋₈ アルカントリオール-ビス [3-(3, 5-ジ-分岐 C₃₋₆ アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]；例えば、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などの C₄₋₈ アルカンテトラオールテトラキス [3-(3, 5-ジ-分岐 C₃₋₆ アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などが好ましい。

【0056】これらの酸化防止剤は単独で、又は二種以上使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して、0.01~5 重量部、好ましくは 0.05~2.5 重量部、特に 0.1~1 重量部程度の範囲から選択できる。

【0057】塩基性窒素含有化合物には、低分子化合物

や高分子化合物（窒素含有樹脂）が含まれる。窒素含有低分子化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの脂肪族アミン、芳香族アミン類（*o*-トルイジン、*p*-トルイジン、*p*-フェニレンジアミンなどの芳香族第2級アミン又は第3級アミン）、アミド化合物（マロンアミド、イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミド、*p*-アミノベンズアミドなど）、ヒドラジン又はその誘導体（ヒドラジン、ヒドラゾン、多価カルボン酸ヒドラジドなどのヒドラジドなど）、ポリアミノトリアジン類（グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン類又はそれらの誘導体、メラミン又はその誘導体）、ウラシル又はその誘導体（ウラシル、ウリジンなど）、シトシン又はその誘導体（シトシン、シチジンなど）などが例示できる。

【0058】窒素含有樹脂としては、例えば、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂（グアナミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂などの縮合樹脂、フェノール-メラミン樹脂、ベンゾグアナミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂などの共縮合樹脂など）、芳香族アミン-ホルムアルデヒド樹脂（アニリン樹脂など）、ポリアミド樹脂（例えば、ナイロン3、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン4-6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610などの単独又は共重合ポリアミド、メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミドなど）、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミノチオエーテル、ポリウレタンなどが例示できる。

【0059】好ましい窒素含有化合物には、ポリアミノトリアジン類（メラミン又はその誘導体）、窒素含有樹脂（メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリアミド樹脂など）が含まれる。特にメラミン、アミノ樹脂（メラミン樹脂など）、ポリアミド樹脂が好ましく、アミノ樹脂、なかでも架橋アミノ樹脂が好ましい。さらには、メラミン樹脂（メラミン-ホルムアルデヒド樹脂）、特に架橋メラミン樹脂が好ましい。

【0060】これらの窒素含有化合物は単独で又は二種以上使用でき、窒素含有化合物の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部（特に0.1~1重量部）程度の範囲から選択できる。

【0061】アルカリ又はアルカリ土類金属化合物としては、カルボン酸とアルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）又はアルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム又はバリウムなど）との塩（カルボン酸金属塩）；水酸化物；CaO、MgOなどの金属酸化物；CaCO₃、MgCO₃などの金属炭酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩やリン酸塩などの無機酸塩などが例示できる。

【0062】前記カルボン酸塩を構成するカルボン酸としては、炭素数1~9程度の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸などが使用できる。また、これらの脂肪族カルボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。前記脂肪族カルボン酸としては、脂肪族モノカルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸など）、脂肪族多価カルボン酸（マロン酸、コハク酸、アジピン酸など）、オキシカルボン酸（乳酸、ヒドロキシ酪酸、クエン酸など）などが例示できる。

【0063】前記アルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独又は二種以上組合せて使用でき、その割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部（特に0.001~2重量部）程度の範囲から選択できる。

【0064】前記酸化防止剤、窒素含有化合物及びアルカリ又はアルカリ土類金属化合物はそれぞれ組み合わせ使用してもよい。

【0065】また、本発明のポリアセタール樹脂組成物に、さらに着色剤を混合することも可能である。着色剤としては、各種染料または顔料が使用できる。染料はソルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノ系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック（ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど）、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示でき、有機顔料としては、アゾ系顔料、アンスラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。上記のような着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組み合わせ用いてもよい。カーボンブラック又はチタン白（酸化チタン）などの光遮蔽効果の高い着色剤を用いると、耐候（光）性を向上できる。

【0066】着色剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0~5重量部（例えば、0.01~5重量部）、好ましくは0.1~4重量部、さらに好ましくは0.3~3重量部程度である。

【0067】本発明の樹脂組成物に、必要に応じて耐候（光）性に優れた樹脂、例えば、アクリル系樹脂（ポリメチルメタクリレートなどのC₁₀₋₁₆アルキル（メタ）アクリレートの単独又は共重合体）、アクリル系コアシェルポリマー、ポリカーボネート樹脂などを添加してもよい。また、多価アルコールのエーテル類などの表面改質剤を添加することにより、クラックなどの外観不良を抑制できる。

【0068】本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、界面活性剤、抗菌剤、防カビ剤、各種ポリマー、充填剤などを1種又は2種以上組み合わせて添加してもよい。

【0069】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と、加工安定剤と、抑制剤と、必要により他の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、①各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、②一旦組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、③ポリアセタール樹脂のペレットに抑制剤を散布などにより付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。また、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体（例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体）と他の成分（加工安定剤、尿素誘導体など）を混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

【0070】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、特に成形後に使用又は保管される環境において必要とされる優れた耐候（光）安定性を有し、製品寿命を長くできることに加えて、さらに、その成型加工（特に熔融成型加工）工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、金型への分解物などの付着（モールドデポジット）、成形品からの分解物の浸出を顕著に抑制し、成形加工時の諸問題を改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモルディングなどの方法で、種々の成形品を成形するのに有用である。

【0071】前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された本発明のポリアセタール樹脂成形品は、尿素又はその誘導体、あるいはアミジン誘導体を含んでおり、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来の前記ポリアセタール樹脂で構成された成形品は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において、表面積1 cm²当たり2～5 μg程度であり、湿式（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積1 cm²当たり3～6 μg程度である。また、成形条件を制御しても、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において表面積1 cm²当たり1.5 μg以下、湿式

（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積1 cm²当たり2.5 μg以下の成形品を得ることが困難である。

【0072】これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積1 cm²当たり1.5 μg以下（0～1 μg程度）、好ましくは0～0.8 μg、さらに好ましくは0～0.7 μg程度であり、通常、0.01～0.7 μg程度である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積1 cm²当たり2.5 μg以下（0～2 μg程度）、好ましくは0～1.7 μg、さらに好ましくは0～1.5 μg程度であり、通常、0.01～1.5 μg程度である。

【0073】本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよく、通常、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している。

【0074】なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0075】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積10～50 cm²となる程度）を密閉容器（容量20 ml）に入れ、温度80℃で24時間放置する。その後、この密閉容器中に水を5 ml注入し、この水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（μg/cm²）を求める。

【0076】また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0077】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積10～100 cm²となる程度）を、蒸留水50 mlを含む密閉容器（容量1 L）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置する。その後、室温で1時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（μg/cm²）を求める。

【0078】本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂、加工安定剤、抑制剤を含む限り、慣用の添加剤（通常安定剤など）を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分（例えば、50～100%）がポリアセタール樹脂で構成された成形品（例えば、多色成形品や被覆成形品など）についても適用可能である。

【0079】本発明の成形品は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途（例えば、自転車部品としてのノ

ブ、レバーなど)にも使用可能であるが、自動車分野や電気・電子分野の機構部品(能動部品や受動部品など)、建材・配管分野、日用品(生活)・化粧品分野、及び医用分野(医療・治療分野)の部品・部材として好適に使用される。

【0080】より具体的には、自動車分野の機構部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのカリヤープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などが例示できる。

【0081】電気・電子分野の機構部品としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材[例えば、カセットテープレコーダなどのオーディオ機器、VTR(ビデオテープレコーダー)、8mmビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなどのOA(オフィスオートメーション)機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど]などが例示できる。具体的には、シャーシ(基盤)、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品(例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど)、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピーディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品(テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど)、ディスクカートリッジ部品(ディスクカートリッジの本体(ケース)、シャッター、クランピングプレートなど)などが挙げられる。

【0082】さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

【0083】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、特定の加工安定剤と抑制剤(尿素誘導体又はアミジン誘導体)を含んでいるので、ポリアセタール樹脂の熱安定

性(特に成形加工時の熔融安定性)を大幅に改善できる。また、少量の添加でホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、作業環境を大きく改善できる。さらには、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制でき、金型への分解物の付着(モールドデポジット)、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制でき、成形品の品質や成形性を向上できる。

【0084】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0085】なお、実施例及び比較例において、溶融体からのホルムアルデヒド発生量、乾式および湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量について、以下のようにして評価した。

【0086】[溶融体からのホルムアルデヒド発生量] 5gのペレットを正確に秤量し、金属製容器中に200℃で5分間保持した後、容器内の雰囲気蒸留水中に吸収させる。この水溶液のホルムアルデヒド量をJISK 0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、ペレットから発生するホルムアルデヒドガス量(ppm)を算出した。

【0087】[乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量] 試験片(2mm×2mm×50mm)10個(総表面積約40cm²)の樹脂サンプルを密閉容器(容量20ml)に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mlをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JISK 0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量(μg/cm²)を算出した。

【0088】[湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量] 平板状成形品(120mm×120mm×2mm)から4辺を切除して得た試験片(100mm×40mm×2mm; 総表面積85.6cm²)を、蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶(容量1L)の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置する。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJISK 0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒド発生量(μg/cm²)を算出した。

【0089】実施例1~12及び比較例1~7

ポリアセタール樹脂100重量部に、加工安定剤、抑制剤として尿素誘導体、酸化防止剤、窒素含有化合物、耐侯(光)安定剤を表1に示す割合で混合した後、二軸押出機により熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。このペレットを用いて、射出成形機により、試験片を成形し、この試験片からのホルムアルデヒド発生量を測定した。結果を表1に示す。

【0090】なお、比較のため、加工安定剤と抑制剤を

添加しない例、および抑制剤を添加しない例について、上記と同様にして評価した。

【0091】実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂、加工安定剤、尿素誘導体、酸化防止剤、窒素含有化合物及び耐候（光）安定剤は以下の通りである。

【0092】1. ポリアセタール樹脂

(a) : ポリアセタール樹脂コポリマー（ポリプラスチックス（株）製、「ジュラコン」）

2. 加工安定剤

(b-1) : ポリエチレングリコール（和光純薬工業（株）製、「ポリエチレングリコール 20000」）

(b-2) : ポリエチレングリコール（和光純薬工業（株）製、「ポリエチレングリコール 6000」）

(b-3) : グリセリンモノステアレート

(b-4) : グリセリンモノベヘネート

(b-5) : ポリエチレングリコールモノステアリン酸エステル（日本油脂（株）製、ノニオン S-40）

(b-6) : エチレンビスステアリン酸アミド

(b-7) : 12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

3. 尿素誘導体

(c-1) : アラントイン【川研ファインケミカル（株）製】

(c-2) : アラントインジヒドロキシアリミニウム【川研ファインケミカル（株）製、「ALDA」】

(c-3) : ホルム窒素 2 モル粉【三井化学（株）製】

(c-4) : ホルム窒素 3 モル粉【三井化学（株）製】

4. 耐候（光）安定剤

*

(d-1) : 2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]2H-ベンゾトリアゾール

(d-2) : ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

5. 酸化防止剤

(e-1) : ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(e-2) : トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

6. 窒素含有化合物

(f-1) : メラミン

(f-2) : メラミンホルムアルデヒド樹脂

メラミン1モルに耐してホルムアルデヒド1.2モルを用い、水溶液中、pH8、温度70℃で反応させ、反応系を白濁させることなく水溶性初期縮合体のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂を生成させた。次いで、攪拌しながら反応系をpH6.5に調整して、攪拌を継続し、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂を析出させ、乾燥により粗製メラミン-ホルムアルデヒド樹脂の粉粒体を得た。この粉粒体を60℃の温水で30分間洗浄し、濾過した後、残渣をアセトンで洗浄し、これを乾燥することにより白色粉末の精製メラミン-ホルムアルデヒド樹脂を得た。

【0093】

【表1】

表1

		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12	
ポリアセタール樹脂 (重量部)		a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100		a 100	
加工安定剤 (重量部)		b-1 1.0	b-2 1.0	b-3 0.3	b-4 0.3	b-5 0.5	b-6 0.5	b-7 0.5	b-1 1.0	b-1 1.0	b-5 1.0	b-5 1.0	b-7 0.2	b-5 1.0	b-7 0.2
尿素誘導体 (重量部)		c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-2 0.3	c-3 0.3	c-4 0.3	c-1 0.3		c-1 0.3	
耐候（光）安定剤	d-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4		0.4	
	d-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3		0.3	
酸化防止剤 (重量部)		e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-1 0.3	e-2 0.3		e-2 0.3	
窒素含有化合物 (重量部)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	f-1 0.1		f-2 0.1	
ホルムアルデヒド発生量 (ppm)		13	14	24	26	18	20	8	10	—	—	27		30	
ホルムアルデヒド発生量 乾式 (μg/cm ²)		0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.4		0.6	
ホルムアルデヒド発生量 湿式 (μg/cm ²)		0.3	0.3	0.4	0.5	0.3	0.3	0.4	0.2	0.6	0.7	0.9		1.0	

【0094】

【表2】

表 2

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリイソブチレン樹脂 (重量部)	a	a	a	a	a	a	a	a
	100	100	100	100	100	100	100	100
加工安定剤 (重量部)	—	b-1	b-3	b-5	b-6	b-7	b-5	b-7
		1.0	0.3	0.5	0.5	0.5	1.0	0.2
尿素誘導体 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—
耐候 (光) 安定剤	d-1	—	—	—	—	—	—	0.4
	d-2	—	—	—	—	—	—	0.3
酸化防止剤 (重量部)	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-2
	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
窒素含有化合物 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	f-1
								0.1
ホルムアルデヒド発生量 (ppm)	251	90	146	105	166	76	85	
ホルムアルデヒド発生量 乾式 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	18	3.1	5.5	4.7	7.1	2.7	3.3	
ホルムアルデヒド発生量 湿式 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	13	—	—	—	—	—	—	

【0095】表より明らかなように、比較例に比べて、めて小さいため、作業環境を大きく改善できるととも
 実施例の樹脂組成物は、ホルムアルデヒドの発生量が極 20 に、成形品の品質や成形性を向上できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 K 5/29

C 0 8 K 5/29

//(C 0 8 L 59/00

71:02)